

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLVI.

**I. Ueber die Interferenzstreifen in zwei gleich dicken Platten; von Erich Schmidt.**

(Hierzu Tafel I Fig. 1—2.)

Im 24. Bande von Wiedemann's Annalen<sup>1)</sup> beschreibt Hr. Lummer zwei von ihm neu beobachtete Systeme von Interferenzstreifen. Dieselben erscheinen, wenn man zwei gleich dicke planparallele Platten unter einem beliebigen Winkel gegen einander neigt und in der Richtung des Strahles beobachtet, der auf der Ebene senkrecht steht, welche den Winkel zwischen den beiden Platten halbirt, so dass die Einfallsebene an der ersten Platte zusammenfällt mit derjenigen an der zweiten. Beim ersten Systeme erblickt das auf unendliche Entfernung accommodirte Auge bei kleinen Plattenwinkeln um diesen sogenannten symmetrischen Strahl als Mittelstrahl eine Anzahl von concentrischen Kreisen angeordnet, die bei grösserem Plattenwinkel in Ellipsen übergehen. Diese werden immer flacher, bis sie bei einem Winkel von ca.  $98^\circ$  als nahezu parallele Linien verlaufen. Bei noch weiterer Vergrösserung des Winkels gehen die Linien in Hyperbeln über. Die Curven dieses ersten Systems sind nur bei schwach leuchtender Natriumflamme und sehr guter Accommodation des Auges zu beobachten. Viel schärfer und klarer tritt das zweite System von Interferenzstreifen hervor. Dies ist mit einem auf unendlich eingestellten Fernrohre sowohl bei homogenem als auch bei gemischtem Lichte sichtbar und besteht in parallelen, äquidistanten hellen und dunklen Streifen, welche der Schnittkante der beiden Plattenebenen parallel verlaufen. Bei weissem Lichte sind dieselben gefärbt, und ihr weisser Mittelstreifen entsteht dann genau dort, wo der symmetrische Strahl das Auge trifft.

1) O. Lummer, Wied. Ann. 24. p. 417—439. 1885.

Was zunächst die zweite Erscheinung anbetrifft, so kommt Hr. Lummer in seiner Theorie für den Winkelabstand  $\varrho_p$  des  $p$ ten Streifens vom Mittelstreifen auf folgende Gleichung:

$$\sin \varrho_p = \frac{(2p-1)\lambda\sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi}}{4d \sin 2\varphi}$$

In dieser Formel bedeuten  $d$  die Dicke und  $n$  den Brechungs-exponenten der Platten,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes, bei welchem beobachtet wird und  $2\varphi$  den Winkel, den die Platten mit einander bilden. Für den Abstand  $\varrho$  irgend zweier benachbarten Streifen besteht also die Formel:

$$\varrho = \frac{\lambda\sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi}}{2d \sin 2\varphi},$$

die bei sehr kleinen Winkeln übergeht in:

$$\varrho = \frac{n\lambda}{4d\varphi}.$$

Dies ist derselbe Ausdruck, den Brewster<sup>1)</sup> für seine bekannten Interferenzstreifen aufgestellt hat, die auch im Grunde genommen identisch mit den Lummer'schen sind.

Hr. Blasius hat in einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit<sup>2)</sup> diese Interferenzerscheinung in einer weit allgemeineren Weise theoretisch erörtert und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Von der Lummer'schen Beobachtungsart ausgehend, dreht Hr. Blasius, während die eine Platte feststeht, die andere derart, dass die Einfallswinkel des in's Auge gelangenden Strahles an den beiden Platten stets dieselben bleiben wie in der Ausgangsstellung. Hat der Drehungswinkel eine Grösse von  $180^\circ$  erreicht, so stehen die Platten parallel zu einander. Am leichtesten wird diese Beobachtungsweise ausführbar durch die Anwendung eines Nörremberg'schen Polarisationsapparates, da hier die Anordnung und Drehung der Platten genau der Methode von Hrn. Blasius entspricht. Bei der Beobachtung wird an der Stellung des Fernrohrs nichts geändert, und nur die Lichtquelle muss entsprechend verschoben werden, wenn man das Gesichtsfeld stets hell erhalten will. Während der Drehung bleiben die Interferenz-

1) Brewster, Edinb. Trans. 7. 1817.

2) Eug. Blasius, Wied. Ann. 45. p. 316 u. ff. 1892.

streifen deutlich sichtbar, nehmen aber, da die Schnittkante der beiden Platten sich selbst mitdreht, ebenfalls an der Drehung Theil, indem sie hierbei stets breiter und breiter werden. Ist die Parallelstellung nahezu erreicht, so haben die Streifen eine Drehung von beinahe  $90^\circ$  ausgeführt und an Breite derart zugenommen, dass man sie bereits mit unbewaffnetem Auge erkennen kann.

Entwickelt man eine Formel für diese Streifen, so muss offenbar auch der Drehungswinkel berücksichtigt werden. Hr. Blasius, der diesen Winkel das Azimuth nennt und ihn mit  $2\chi$  bezeichnet, berechnet auf ähnlichem Wege wie Hr. Lummer für den Winkelabstand  $r$  des  $p$ ten Streifens vom Mittelstreifen folgenden Werth.

$$\sin r = \frac{(2p-1)\lambda\sqrt{n^2 - \sin^2 c}}{4d \sin 2c \sin \chi}.$$

Hierbei ist  $2c$  der Winkel, den die beiden Platten in der Ausgangsstellung, die wir kurzweg die symmetrische Stellung nennen wollen, bilden. Die Formel geht für  $2\chi = 180^\circ$  in die Lummer'sche Gleichung über. Es muss also der Winkel  $2\chi$  von der Parallelstellung als Nullstellung aus gerechnet werden. Wie ferner aus der Formel ersichtlich, werden die Streifen mit abnehmendem  $\chi$  breiter und breiter und sind bei  $\chi = 0^\circ$  d. h. in der Parallelstellung unendlich breit.

Hr. Blasius gelangt nun aber auf einem noch viel einfacheren Wege zu derselben Gleichung. Betrachtet man nämlich die Interferenzstreifen, die eine Platte für sich durch Reflexion an der Vorder- und Rückseite liefert, die bereits von Mascart<sup>1)</sup> und Lummer<sup>2)</sup> genauer behandelt sind, so kann man die zuletzt erörterten Interferenzstreifen als ein Streifensystem ansehen, bei dem der Gangunterschied der interferirenden Strahlen gleich der Differenz der Gangunterschiede ist, die durch die Reflexion an jeder einzelnen Platte entstanden sind. Hr. Blasius nennt daher diese Interferenzerscheinung das Differenzstreifensystem der beiden Platten. Diese neue Betrachtungsweise ermöglicht es nun, auch bei dem ersten Streifensystem, das entsprechend dem Differenz-

1) Mascart, Ann. de Chim. et de Phys. (4). 23. p. 116—156. 1871.

2) O. Lummer, Wied. Ann. 23. p. 49 ff. 1884.

system das Summensystem der beiden Platten genannt wird, eine einfache Gleichung für den Abstand der Streifen aufzustellen. Sie lautet:

$$\sin r = \frac{(2p-1)\lambda\sqrt{n^2 - \sin^2 c}}{4d \sin 2c \cos \chi}$$

Die Ableitung dieser und der ersten Formel nach der neuen Methode wollen wir hier nicht noch einmal entwickeln, da dieselbe in der erwähnten Arbeit ausführlich behandelt ist. Nur eins sei noch an dieser Stelle hervorgehoben, dass es infolge der Vereinfachung der Theorie möglich geworden ist, auch für ungleich dicke Platten entsprechende Formeln zu gewinnen.

Da Hr. Blasius in seiner Abhandlung eine Bestätigung der oben angeführten Formeln durch das Experiment noch nicht gegeben hat, so habe ich versucht, den experimentellen Beweis derselben durchzuführen.

Die Beobachtungen, die ich im hiesigen physikalischen Institute angestellt habe, haben mich zu den Ergebnissen geführt, die den Gegenstand dieser Arbeit bilden sollen.

Bevor ich indessen zu diesem meinem Thema komme, drängt es mich, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Professor Dr. Kundt für das meiner Arbeit gütigst gewidmete Interesse sowie für seine hochgeschätzten Rathschläge meinen ehrerbietigsten Dank abzustatten. Auch bin ich Hrn. Dr. Blasius, der die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und mich während derselben durch so manchen werthvollen Fingerzeig unterstützt hat, zu grossem Danke verpflichtet.

### § 1. Beschreibung der Instrumente.

Wie schon in der Einleitung angedeutet wurde, lässt sich zur Veranschaulichung der Methode des Hrn. Blasius mit Nutzen ein Nörremberg'scher Polarisationsapparat verwenden. Indessen genügt derselbe nicht, sobald es auf eine genaue Beobachtung der Streifen und vor allem auf eine Messung des Plattenwinkels sowie des Azimuths ankommt. Es war daher nothwendig, für die experimentelle Untersuchung die Instrumente so zu wählen, dass sie gestatteten, sowohl die vorgeschriebene Drehung der einen Platte genau zu messen, als auch die Grösse des Plattenwinkels  $2c$  zu bestimmen.



Um den ersten Zweck zu erreichen, wurde ein Goniometer mit senkrecht stehendem Theilkreis gewählt, wie man es benutzt zur Messung von Krystallwinkeln. Fig. 1a (Taf. I) zeigt den Apparat nach Beseitigung des für unseren Zweck überflüssigen Fernrohrs und Kollimatorrohrs. Der um die Axe  $BC$  drehbare Kreis  $A$  ist in Intervalle von je 20 Bogenminuten getheilt. Mit Hülfe des Nonius, der in der Figur nicht sichtbar ist, vermag man noch halbe Bogenminuten abzulesen.  $D$  und  $E$  sind zwei durch Mikrometerschrauben verschiebbare Kreuzschlitten, mittelst deren der vordere Aufsatz mit der Platte  $K$  parallel zur Kreisebene verstellt werden kann. Die Schrauben  $F$  und  $G$  dienen dazu, die Platte  $K$  aus ihrer senkrechten Stellung zur Drehungsaxe  $BC$  um kleine Winkel zu neigen. Eine Drehung der Platte um grössere Winkel lässt das bei  $L$  angebrachte Gelenk zu. Die Glasplatte  $K$  wird an ihrer geschwärtzten Unterlage  $H$  durch Federn und eingeklemmte Korkstückchen festgehalten. Wie sich bei der Beobachtung ergab, muss man hierbei sein Augenmerk darauf richten, dass durchaus keine Durchbiegung der Platte stattfindet, da hierdurch sich natürlich Fehler ergeben würden. Zur Vermeidung derselben wurde auch von einem Festkitten der Glasplatte auf der Unterlage abgesehen. Um übrigens eine Drehung des ganzen Apparates um seine verticale Axe zu ermöglichen, war derselbe auf zwei Drehscheiben  $M$  und  $N$  aufgestellt, deren obere um einen Zapfen der unteren drehbar war.

Der Herstellung des zweiten Apparates, der dazu dienen sollte, den Plattenwinkel zu messen, ging folgende Betrachtung voraus.

Es seien in Fig. 1. I und II die beiden Platten in der symmetrischen Stellung von oben gesehen. Die Zeichenebene sei die Ebene des symmetrischen Strahles.  $A$  stelle die Lichtquelle,  $D$  das Fernrohr und  $ABCD$  den Gang des symmetrischen Strahles dar.  $CE$  sei die Plattennormale der Platte I und  $FG$  die

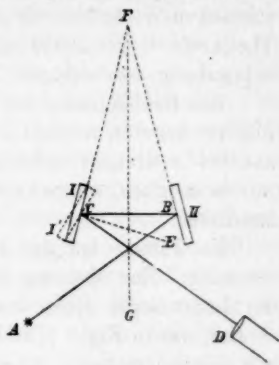


Fig. 1.

Winkelhalbirende des Plattenwinkels  $CFB$ . Es ist dann leicht ersichtlich, dass der Winkel

$$DCE = ECB = CFG = c$$

ist. Dreht man jetzt Platte I um diesen Winkel  $c$  in die Stellung I', so wird die Normale  $CE$  mit dem Strahl  $CD$  zusammenfallen, oder mit anderen Worten, die Platte I wird senkrecht zur Fernrohraxe stehen. Ist also in der Stellung I bei gemischtem Lichte das Fernrohr so eingestellt, dass der senkrechte Faden des Fadenkreuzes in den weissen Mittelstreifen fällt, d. h., dass der symmetrische Strahl mit der Richtung der optischen Axe des Fernrohrs übereinstimmt, so wird bei einer Drehung der Platte I in die Senkrechtheitsstellung zur Fernrohraxe der Drehungswinkel gleich dem Winkel  $c$  sein. Wenn daher die Platte I senkrecht auf einem Theilkreise befestigt ist, so wird es hierdurch möglich, den Winkel  $c$  auf der Kreistheilung abzulesen. Diesem Zwecke diente ein Theilkreis mit verticaler Axe, welcher in Fig. 1b (Taf. I) dargestellt ist. In seinem Centrum war senkrecht zu seiner Ebene ein ca. 1 cm dicker Messingstab  $A$  eingeschraubt, der den Ansatz  $B$  mit der zweiten Platte trug. Um für die genaue Senkrechtheitsstellung zur Theilkreisebene ein geringes Neigen der Platte zu ermöglichen, wurden unter die Befestigungsschrauben  $a, b, c$  noch kleine Spiralfedern eingesetzt. Der Theilkreis  $C$  gestattete mit Hülfe des durch Mikrometerverschraubung verstellbaren Nonius das Ablesen von Minuten.

Zur Beobachtung der Streifen wurde ein Fernrohr (Taf. I, Fig. 1c) benutzt, welches auf einem Holzstativ um eine Verticalaxe bei  $A$  drehbar befestigt war. Mit Hülfe der Schraube  $B$  war es möglich, ein Senken oder Heben der Fernrohraxe vorzunehmen.

Es kamen bei der Beobachtung zwei Oculare zur Verwendung. Zur Messung des Winkels  $2c$  sowie zur Justirung der Instrumente diente ein Gauss'sches Ocular. Das zweite Ocular, das in Fig. 2 (Taf. I) in der Seitenansicht dargestellt ist, war folgendermassen eingerichtet. Die Röhre  $A$  wurde mit ihrem Schraubengewinde  $a$  in das Fernrohr eingeschraubt. In dieser ersten Röhre drehte sich eine zweite  $B$ , an der der Kasten  $C$  mit dem Theilkreise  $D$  und der Ocularlupe  $E$

befestigt war. Die Drehung der Röhre *B* in der Röhre *A* ermöglichte mit Hülfe des auf *A* bei *b* befestigten Zeigers *F* die Drehung der Streifen an dem in Grade getheilten Kreise *D* abzulesen. Der Kasten *C* endlich enthielt das durch eine Mikrometerschraube verschiebbare Fadenkreuz.

Die Trommel dieser Schraube war in 100 Theile getheilt, die indessen, um sie für die Beobachtung brauchbar zu machen, zunächst auf Winkelwerthe für eine unendliche Entfernung reducirt werden mussten. Da das Fernrohr einem Spectrometer entnommen war, so konnte ich die Auswerthung der Trommel leicht auf folgende Weise bewirken.

Nach genauer Justirung des Spectrometers brachte ich das Fadenkreuz des auf unendlich eingestellten Fernrohrs mit dem beleuchteten Spalt des Kollimators zur Deckung. War das Bild desselben im Fernrohr scharf sichtbar, so las ich mit Hülfe eines Mikroskops die Stellung des Fernrohrs am Theilkreise ab. Nun verschob ich das Fernrohr so, dass der Spalt möglichst weit im Gesichtsfelde weiterrückte, und brachte das Fadenkreuz durch Drehung der Mikrometerschraube wieder zur Deckung mit dem Spaltbilde. Aus der Anzahl der Trommelumdrehungen und der Verschiebung des Fernrohrs konnte dann der Werth der Mikrometertheilung leicht ermittelt werden. Die Messung an verschiedenen Stellen des Theilkreises vorzunehmen, war bei dem benutzten Spectrometer nicht möglich. Um aber wenigstens die Genauigkeit der Theilung zu bestimmen, verglich ich mit Hülfe des Ablesemikroskops an 10 Stellen des Theilkreises ein Intervall von 20 Minuten. Da die Theilung des Kreises von 5 zu 5 Bogenminuten ausgeführt war, und das Ablesemikroskop durch einen verschiebbaren Faden eine Einstellung bis auf eine Bogensekunde genau ermöglichte, so konnte diese Controllmessung sehr scharf vorgenommen werden. Es ergab sich hierbei, dass der Mittelwerth aus den 10 Beobachtungsreihen nur um ca. 0,03 Proc. von dem Werth der Stelle abwich, an der die Auswerthung der Mikrometertheilung stattgefunden hatte. Auch differirten die Messungen unter einander nur etwa um 0,2 Proc. Legte man den Mittelwerth zu Grunde, so wurde aus drei Beobachtungsreihen von je 10 Ablesungen die Grösse einer Trommelumdrehung zu 2,690' gefunden. Diese Bestimmung er-

möglihte es nun, den Winkelabstand der Interferenzstreifen zu messen.

Zum Zwecke der genauen Beobachtung war es indessen zunächst noch nöthig, eine richtige und sorgfältige Justirung der Instrumente vorzunehmen.

## § 2. Justirung der Instrumente.

Um die Art der Justirung klarzustellen, sei noch einmal auf die Aufgabe hingewiesen, die gelöst werden soll. Zur

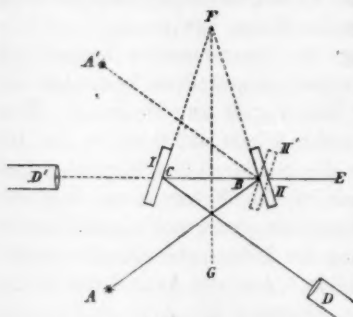


Fig. 2.

Erleichterung diene Fig. 2. Dieselbe stellt wiederum die beiden Platten in der symmetrischen Stellung von oben gesehen dar, und zwar Platte I an dem Horizontalkreise C (Taf. I, Fig. 1b), Platte II am Vertikalkreise A (Taf. I Fig. 1a) befestigt. Die Aufgabe erfordert nun, dass die Drehung der Platte II genau so erfolgt, wie im Nörremberg'schen Polarisations-

apparat. Ist daher in A eine Lichtquelle vorhanden, befindet sich in D das Auge oder Fernrohr, und stellt ABCD den Strahlengang dar, wie ihn Hr. Lummer vorschreibt, d. h. also den symmetrischen Strahl, so muss die Platte II nach der Theorie von Hrn. Blasius so um eine Axe BE gedreht werden, dass die Einfallswinkel der Strahlen CD und AB stets dieselben bleiben. Hierbei führt der Strahl ABCD in der Arbeit des Hrn. Blasius die Bezeichnung Centralstrahl.

An der Drehung hat natürlich die Lichtquelle A auch Theil zu nehmen, da sonst im Fernrohr D das Licht verschwinden würde.

Es sei nun eine Drehung der Platte II um  $180^\circ$  ausgeführt, so dass dieselbe parallel zur Platte I steht, sich also in der Stellung II' befindet. Die Lage des Strahles BC darf sich hierbei nicht geändert haben und nur die Lichtquelle A wird jetzt nach A' gerückt sein. Es ist klar, dass bei dieser

Drehung die Axe, um welche II gedreht wird, in der Verlängerung des Centralstrahles  $BC$  liegen muss. In der symmetrischen Stellung wird also diese Axe in die Richtung des symmetrischen Strahles fallen, d. h. senkrecht stehen auf der Winkelhalbirenden  $FG$  des Plattenwinkels  $BFC$ .

Denkt man sich jetzt die Platte II, ohne die Lage der Axe  $BE$  zu ändern, und ebenso die Platte I parallel gestellt zu der Ebene, die gebildet ist durch die Winkelhalbirende  $FG$  und die Schnittkante der beiden Platten, so steht die Drehungsaxe  $BE$  sowohl senkrecht auf  $FG$  als auch auf der Platte I und der Platte II. Sind also die Platten parallel gestellt, während zu gleicher Zeit Platte II senkrecht zur Drehungsaxe des Goniometers steht, so hat diese Axe die vorgeschriebene Lage von  $BE$ .

Damit aber die Drehung der Platte I zum Zwecke der Parallelstellung richtig erfolgt, muss die Drehungsaxe von I parallel der Schnittkante der beiden Platten verlaufen, d. h. es muss die Ebene des Horizontalkreises senkrecht stehen zur Schnittkante der Platten und also auch zur Drehungsaxe der Platte I.

Aus diesen Betrachtungen ergab sich folgende Justirung der Apparate.

Zuerst wurde die Platte II mit Hilfe eines Fernrohrs mit Gauss'schem Ocular in bekannter Weise senkrecht zur Fernrohraxe eingestellt. Nun kam es darauf an, auch die Goniometeraxe in dieselbe Richtung zu bringen. Zu diesem Zwecke drehte ich die Goniometeraxe um einen beliebigen Winkel und corrigirte die Verschiebung des reflectirten Fadenkreuzes zur Hälfte an den Schrauben  $F$  und  $G$  (Taf. I, Fig. 1 a), zur Hälfte am Fernrohr. Durch dies Verfahren, welches mehrmals wiederholt werden musste, gelang es mir das reflectirte Fadenkreuz auch bei der Drehung der Platte um die Axe mit dem direct gesehenen zur Deckung zu bringen. Hierdurch war aber erreicht, dass die Drehungsaxe in die Richtung der optischen Axe des Fernrohrs fiel, also ebenfalls senkrecht zur Platte II stand.

Die zweite Aufgabe der Justirung bestand darin, die Platte I senkrecht zum Horizontalkreis einzustellen. Da die Platte planparallel war, so konnte folgendes Verfahren eingeschlagen werden.

Es wurde wiederum mit dem Gauss'schen Ocular zunächst die Vorderseite der Platte senkrecht zur Fernrohraxe gestellt, darauf die Platte um  $180^\circ$  gedreht und nun ihre Rückseite, die durch einen Ausschnitt  $h$  (Taf. I, Fig. 1b) sichtbar war, beobachtet. War das reflectirte Fadenkreuz jetzt nicht mehr bedeckt von dem direct gesehenen, so erfolgte die Correctur der Verschiebung zur Hälfte an den Schrauben  $a, b, c$  (Taf. I, Fig. 1b), zur Hälfte an der Stellschraube  $B$  (Taf. I, Fig. 1c) des Fernrohrs. Auf diese Weise war nach mehrmaliger Controlle auch die Platte I richtig justirt.

Nun wurde das Fernrohr an die Stelle  $D'$  (Fig. 2) gerückt und durch Drehung des Goniometers um seine Verticalaxe die Platte II, die, wie oben erläutert, senkrecht zur Axe  $BE$  stand, senkrecht zur Fernrohraxe eingestellt. Dasselbe geschah dann mit der Platte I. Hierdurch war die parallele Stellung der Platten erreicht, zugleich aber auch die vorgeschriebene Lage der Axe  $BE$ .

Diese erste und wichtigste Justirung der Apparate war zwar nur einmal für die ganze Reihe der Beobachtungen nothwendig, wurde indessen mehrmals wiederholt, um zu verhüten, dass irgend welche Verschiebung der Apparate zu einer Fehlerquelle für die Beobachtung würde. Durch die gute Befestigung der Apparate am Beobachtungstisch war es übrigens gelungen, die etwa durch Erschütterungen vorkommenden Verrückungen auf ein Minimum zu reduciren, so dass sie von keinem wesentlichen Einfluss auf die Messungen waren.

Der richtigen Aufstellung der Apparate folgte nun die Einstellung der Platten. Sollten die Streifen bei einem bestimmten Plattenwinkel beobachtet werden, so war zur Prüfung der Formeln eine Messung des Azimuthwinkels nothwendig. Dieser musste auf die Parallelstellung als Nullstellung bezogen werden. Es war daher bei jedem Plattenwinkel zuerst die Parallelstellung als Ausgangsstellung zu fixiren.

Bei der Bestimmung dieser Nullstellung kamen zwei Methoden in Anwendung. Der ersten lag folgende Betrachtung zu Grunde. Nach der Theorie sind die Interferenzstreifen in der Parallelstellung unendlich breit, d. h. das Gesichtsfeld erscheint hier gleichmässig erhellt. Dies wäre wenigstens der Fall, wenn die Platten ganz genau planparallel wären. Da



indessen eine so grosse Vollkommenheit im Schliff sich nicht erreichen lässt, und stets gewisse, wenn auch verschwindend kleine prismatische Abweichungen, namentlich an den Rändern der Platte vorhanden sein werden, so sieht man bei gemischtem Lichte auch in dieser Stellung an den Grenzen des Gesichtsfeldes Spuren von Färbung auftreten. Dreht man nun die Platte II aus dieser Parallelstellung heraus um ihre horizontale Axe, so werden die Farben an den Rändern allmählich zunehmen, bis schliesslich die Interferenzstreifen wieder im Gesichtsfelde erscheinen. Hieraus ist ersichtlich, dass man die Parallelstellung der Platten finden kann, wenn man nur die Platte II derart einstellt, dass möglichst jede Spur von Färbung verschwunden ist.

Will man also die Erscheinung bei einem bestimmten Winkel  $2c$  beobachten, so dreht man zunächst Platte I um die Hälfte dieses Winkels und bewirkt dann an dem Scharnier  $L$  (Taf. I, Fig. 1a) der Platte II ungefähr dieselbe Drehung, so dass die Platten nahezu parallel stehen. Nun beobachtet man am besten mit blossen Auge die Platte I und corrigirt, indem man die Lichtquelle entsprechend verschiebt, die Stellung von Platte II an den Schrauben  $G$  und  $F$  (Taf. I, Fig. 1a), bis auf Platte I Streifen sichtbar werden. Diese werden im allgemeinen noch nicht die grösstmögliche Breite haben. Man dreht daher den Verticalkreis, bis dies erreicht ist, und bewirkt schliesslich die letzte Einstellung wiederum an den oben erwähnten Schrauben. Ist dies geschehen, so darf die Platte I nur an den Rändern noch verschwindende Spuren von Farben aufweisen. Liest man jetzt die Stellung des Verticalkreises am Nonius ab, so hat man hiermit die Parallelstellung der Platten gewonnen.

Ogleich nun bei der Beobachtung aus mehreren Reihen von je 10 Ablesungen das Mittel genommen wurde, so ergab sich doch, dass diese Methode nicht die wünschenswerthe Genauigkeit lieferte. Es wurde daher bei der weiteren Untersuchung eine zweite Bestimmungsweise der Ausgangsstellung in Anwendung gebracht, die man als eine Modification der ersten Methode betrachten kann. Hat man nämlich die Platten in der Parallelstellung und dreht nun die Platte II um einen gewissen Azimuthwinkel  $\alpha$ , so ist es offenbar gleich-

gültig, ob man diese Drehung nach oben oder nach unten herum ausführt. Stets werden wieder die Interferenzstreifen erscheinen. Ist der Winkel  $\alpha$  der gleiche nach oben wie nach unten, so wird auch die Breite der Streifen in beiden Stellungen von einander nicht abweichen. Bezeichnet man also den Azimuthwinkel nach oben hin mit positivem, nach unten mit negativem Vorzeichen, so kann man nach einer Messung der Streifen beim Winkel  $+\alpha$  den Winkel  $-\alpha$  finden, bei dem die Streifen dieselbe Breite haben. Hierdurch ist aber die Anfangsstellung gegeben. Hat man nämlich die Streifen in einer beliebigen Azimuthstellung gemessen und sucht nun die Stellung auf, bei welcher sie die gleiche Breite besitzen, so ergibt das Mittel der beiden Ablesungen am Verticalkreise unmittelbar die Nullstellung der Platten.

Die letzte noch erforderliche Justirung bleibt die richtige Einstellung des Fernrohrs. Diese ist in der Weise zu bewirken, dass die optische Axe mit der Richtung des symmetrischen Strahls zusammenfällt. Zu diesem Zwecke bringt man zunächst Platte II durch Drehung um die Horizontalaxe in die symmetrische Stellung zur Platte I und richtet auf letztere das Fernrohr mit Gauss'schem Ocular, nachdem man dasselbe vorher auf unendliche Entfernung eingestellt hat. Durch Verschiebung erreicht man bald, dass die Interferenzstreifen im Gesichtsfelde erscheinen. Hat man das Fadenkreuz des Fernrohrs auf den weissen Mittelstreifen eingestellt, so dreht man jetzt Platte I um ihre Verticalaxe, bis das gespiegelte Fadenkreuz im Fernrohr erscheint. Man bewirkt jetzt mit der am Horizontalkreise angebrachten Mikrometerschraube die feinere Einstellung der Platte I, so dass der senkrechte Faden des Kreuzes zur Deckung kommt, und hebt oder senkt dann durch die Schraube *B* (Taf. I, Fig. 1c) die Axe des Fernrohrs, bis das reflectirte Fadenkreuz sich völlig mit dem direct gesehenen deckt. Dass nun die richtige Stellung des Fernrohrs erreicht ist, ergibt sich aus Folgendem.

Die Zeichenebene der Fig. 2 steht senkrecht zur Schnittkante der Platten in der symmetrischen Stellung und parallel zur Theilkreisebene des Horizontalkreises. Also liegt der symmetrische Strahl *CD* in einer Ebene, die senkrecht steht zur Platte I. In dieser Ebene liegt aber auch, wie leicht er-

sichtl  
Axe  
Mitte  
metri  
Fern

symm  
Befe  
strun

best  
die S  
prop  
eine  
im l  
den  
nur  
sch  
wur  
verg  
Es  
weit  
Ans  
par  
3 1/2  
such  
Nac  
unt  
Ab  
bei  
län  
den

Br  
aus

sichtlich, nach der oben beschriebenen Einstellung die optische Axe des Fernrohrs, und da das Fadenkreuz auf den weissen Mittelstreifen eingestellt war, so fällt in der That der symmetrische Strahl  $CD$  in die Richtung der optischen Axe des Fernrohrs.

Dreht man also jetzt Platte I wieder zurück bis zu ihrer symmetrischen Stellung zu II und verhindert durch genügende Befestigung ein Verschieben des Fernrohrs, so sind die Instrumente sämmtlich für die Messung justirt.

### § 3. Die Platten und die Bestimmung der Constanten.

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Prüfung der Theorie bestand in der Beschaffung guter planparalleler Gläser. Da die Streifenbreite, wie man aus der Formel ersieht, umgekehrt proportional der Dicke der Platten ist, so durften dieselben eine nicht zu grosse Dicke besitzen, wenn die Streifen selbst im Fernrohr nicht zu eng werden sollten. Zwar betrug bei den Platten, welche Hr. Lummer benutzt hatte, die Dicke nur etwa  $4\frac{1}{2}$  mm, indessen zeigte es sich, dass auch bei diesen schon die Streifen bei Plattenwinkeln von ca.  $50^\circ$  an so eng wurden, dass an eine Messung derselben selbst mit einem gut vergrössernden Fernrohre nicht mehr gedacht werden konnte. Es gelang mir indessen, allerdings erst nach vielen anderen vergeblichen Bemühungen, endlich aus der optischen Anstalt von Reinfelder und Hertel in München zwei planparallele Gläser zu erhalten, die nur 2,7 mm stark, etwa  $3\frac{1}{2}$  cm breit und 4 cm lang waren und welche bei der Untersuchung sich als sehr gut planparallel geschliffen herausstellten. Nach der Lummer'schen Methode<sup>1)</sup>, planparallele Platten zu untersuchen, ergab sich, dass eine merkliche prismatische Abweichung kaum nachweisbar war, während die Abweichung bei den Lummer'schen Gläsern immerhin etwa 2—3 Wellenlängen betrug. Doch wurden auch die letzteren Platten trotz der Abweichung zur Untersuchung herangezogen.

Zum Zweck der Prüfung der Formeln wurde nun die Breite der Streifen mit dem Fadenmikrometer gemessen, dann aus der Formel berechnet und die procentische Abweichung

1) O. Lummer, Wied. Ann. 23. p. 49 ff. 1884.

bestimmt. Um aber den Werth aus der Gleichung berechnen zu können, war zunächst eine genaue Bestimmung der Constanten erforderlich. Es waren dies die Wellenlänge des Lichtes, die Dicke und der Brechungsexponent der Platten.

Für die Wellenlänge wurde, da Natriumlicht in Anwendung kam, als Werth in die Gleichung eingesetzt 0,0005892 mm.

Die Dicke der Platten wurde mit einem Interferenzsphärometer ermittelt, nachdem dies mit Hülfe zweier Quarzplättchen ausgewerthet war. Diese waren vorher in Bezug auf ihre Dicke einer genauen Messung auf der Theilmaschine unterzogen worden, so dass das Interferenzsphärometer nur als Zwischeninstrument diente, da es unvorthéilhaft gewesen wäre, die Dicke der Platten direct auf der Theilmaschine zu bestimmen.

Die Werthe, welche erhalten wurden, waren die folgenden. Der Schraubenwerth der Theilmaschine, der mit einem Normalmeter verglichen war, wurde aus mehreren Reihen von je 10 Messungen an zwei Stellen bestimmt und zwar zu 0,9996 mm und zu 0,9985 mm. Die Dicke der Quarzplättchen betrug hiernach 4,022 mm und 2,025 mm. Somit ergab sich bei der Messung am Interferenzsphärometer für einen Schraubengang 0,8893 mm. Hiernach wurde die Dicke der Platten von Reinfelder und Hertel zu 2,733 mm und der Lummer'schen Gläser zu 4,435 mm gefunden.

Für die Bestimmung des Brechungsexponenten konnten verschiedene Methoden eingeschlagen werden. Die genauesten Resultate liefert selbstverständlich die Methode der minimalen Ablenkung mit Hülfe eines Prismas. Indessen war bei den Lummer'schen Platten ein Prisma aus demselben Glase nicht vorhanden, und nur bei den Gläsern von Reinfelder und Hertel konnte daher dies Verfahren angewendet werden. Es wurde ein Prisma aus der Platte ausgeschnitten, aus der auch die beiden Gläser entnommen waren. Da die Dicke der Platte nur 2,7 mm betrug, so konnte natürlich auch der brechende Winkel des Prismas nur klein sein. Die Grösse desselben betrug  $13^{\circ} 24' 25''$ . Die Grösse des Winkels der minimalen Ablenkung wurde zu  $7^{\circ} 10' 33''$  gefunden. Es ergab sich also für  $n$  der Werth 1,5305.

Für die Lummer'schen Platten, bei denen diese Methode

nicht anwendbar war, wurde das Refractometer von Abbe benutzt, nachdem dasselbe mit Hülfe eines Normalplättchens justirt war. Es lieferte dies für  $n$  den Werth 1,5293. Auch die anderen Platten wurden ausserdem mit diesem Instrumente untersucht und ergab sich hierbei für  $n$  1,5313, also nur eine Abweichung von 0,05 Proc. von der ersten Messung. Da jedoch die erste Methode eine grössere Genauigkeit verbürgt, so fand für die Berechnung bei den Platten von Reinfeldt und Hertel nur der Werth aus der ersten Messung seine Verwendung.

Nach diesen vorbereitenden Bestimmungen gestaltete sich der Gang der Beobachtung folgendermassen.

#### § 4. Gang der Beobachtung.

Zunächst wurde eine Messung des Plattenwinkels vorgenommen. Diese wiederholte sich, nachdem die Streifen bei verschiedenen Azimuthwinkeln beobachtet waren. Der zur Bestimmung des Plattenwinkels eingeschlagene Weg ist wohl durch die Betrachtung bei Beschreibung des zweiten Apparates im § 1 genügend erklärt.

Das Fernrohr war hiernach so eingestellt, dass der senkrechte Faden des Fadenkreuzes den weissen Nullstreifen der Erscheinung bedeckte. Die Platte am Horizontalkreise wurde darauf gedreht, bis das Spiegelbild des beleuchteten Fadenkreuzes mit dem direct gesehenen zur Deckung gelangte, bis also die Platte senkrecht zur Fernrohraxe eingestellt war. Die Differenz der beiden Ablesungen am Theilkreise ergab dann die Hälfte des Plattenwinkels.

Bevor ich jetzt zur Messung der Streifen übergehen konnte, war es nöthig, das Gauss'sche Ocular mit dem zweiten Oculare zu vertauschen. Hierbei musste grosse Sorgfalt darauf verwendet werden, dass beim Einschrauben in das Fernrohr das letztere keinerlei Verschiebung erlitt. Um dies nach Möglichkeit zu verhüten, war das Stativ des Fernrohrs am Tische festgekittet.

Während bisher bei der Justirung sowohl, wie bei der Messung des Plattenwinkels weisses Licht in Anwendung kam, um den ungefärbten Mittelstreifen zu erhalten, wurde bei der nun folgenden Beobachtung homogenes und zwar Natriumlicht benutzt.

Wie schon Hr. Lummer in seiner ersten Abhandlung<sup>1)</sup> über Interferenzen an planparallelen Gläsern nachgewiesen hat,

1) O. Lummer, Wied. Ann. 23. p. 49 ff. 1884.

ist es nicht unbedingt nothwendig, paralleles Licht zu verwenden, da auch bei divergentem Lichte nur diejenigen Strahlen zur Interferenz gelangen, die sich in der Brennebene des Fernrohrobjectivs schneiden, d. h. also, die vorher parallel verlaufen sind, während sich die Interferenzen der übrigen Strahlen wegen der ganz verschiedenen in ihnen vorhandenen Gangunterschiede gegenseitig aufheben.

Es wurde jedoch noch einmal bei einem Plattenwinkel von ca.  $30^\circ$  experimentell untersucht, ob die Anwendung parallelen Lichtes etwaigen Einfluss auf die Streifenbreite ausübt. Indessen, wie die beiden folgenden Tabellen zeigen, sind sowohl bei den Lummer'schen Gläsern, als auch bei den Platten von Reinfelder und Hertel die Abweichungen der Werthe von einander und von den berechneten nicht derartig, dass man hieraus schliessen könnte, paralleles Licht liefere genauere Resultate als divergentes. Das parallele Licht wurde in diesem Falle durch Vorsetzen einer Beleuchtungslinse vor die Lichtquelle, natürlich in der richtigen Brennweite, erhalten.

Tabelle 1.  
Lummer'sche Platten.

Azimuth	Br. eines Streifens in Bogensec.		Abweichung v. ber. Werthe		
	ber.	beobachtet		b. parall. L.	b. diverg. L.
		b. parall. L.	b. diverg. L.		
+ 30°	2' 36,5''	2' 37,0''	2' 35,4''	+ 0,3%	- 0,7%
+ 60°	1' 21,01''	1' 20,70''	1' 20,64''	- 0,4%	- 0,4%
+ 90°	57,28''	57,10''	57,09''	- 0,3%	- 0,3%
+ 135°	43,85''	43,79''	43,81''	- 0,1%	- 0,1%
+ 180°	40,51''	40,51''	40,61''	0,0%	+ 0,2%

Tabelle 2.  
(Platten von R. und H.)

Azimuth	Br. eines Streifens in Bogensec.			Abweichung v. ber. Werthe	
	ber.	beobachtet		b. parall. L.	b. diverg. L.
		b. parall. L.	b. diverg. L.		
+ 45°	2' 56,2"	2' 54,1"	2' 53,5"	- 1,2%	- 1,5%
+ 75°	1' 50,2"	1' 50,4"	1' 50,0"	+ 0,2%	- 0,2%
+ 105°	1' 24,55"	1' 24,60"	1' 24,56"	+ 0,1%	0,0%
+ 135°	1' 12,61"	1' 12,63"	1' 12,75"	0,0%	+ 0,2%
+ 165°	1' 7,66"	1' 7,69"	1' 7,65"	0,0%	0,0%
- 165°	1' 7,66"	1' 7,67"	1' 7,66"	0,0%	0,0%



Auch in der folgenden Untersuchung wurde nur paralleles Licht verwendet. Es geschah dies hauptsächlich aus dem Grunde, damit das Gesichtsfeld des Fernrohrs der bequemerem Messung wegen möglichst gleichmässig erhalten blieb.

Im § 2 wurde bereits bemerkt, dass bei der Bestimmung der Parallelstellung der Platten zwei Methoden zur Verwendung kamen, und zwar wurde bei den Lummer'schen Platten die erste Methode, bei der Untersuchung der Platten von Reinfelder und Hertel die zweite benutzt.

Zu dieser zweiten Bestimmungsweise scheint es mir indessen nöthig, noch einige Bemerkungen anzufügen.

Betrachtet man die zu untersuchende Formel, so ist leicht ersichtlich, dass für grosse Azimuthwinkel die Streifenbreite nur wenig bei einer Aenderung des Winkels variirt, da  $\sin \chi$  für grosse Werte von  $2\chi$  sehr langsam zunimmt. Am empfindlichsten ist ja selbstverständlich die Aenderung der Streifenbreite in der Nähe des Azimuthwinkels  $0^\circ$ . Doch hier sind die Streifen sehr breit, und kleine Unregelmässigkeiten der Platten tragen offenbar in dieser Stellung sehr viel dazu bei, die Breite der Streifen zu verändern und die Streifen selbst zu verzerren. Es scheint mir daher am günstigsten, für die Bestimmung der Anfangsstellung einen Azimuthwinkel von ca.  $30^\circ$  bis  $60^\circ$  zu wählen.

Hatte ich also nach ungefähre Bestimmung der Nullstellung bei einem Azimuthwinkel von etwa  $45^\circ$  die Streifen gemessen, so suchte ich die Stellung auf, bei welcher die Streifen nahezu gleich breit waren, und berechnete meist durch Interpolation hieraus die Anfangsstellung.

Der Bestimmung der Parallelstellung folgte nun die Messung der Streifen bei verschiedenen Azimuthwinkeln, und wurde darauf die Abweichung dieser Werthe von den berechneten bestimmt. Die Resultate dieser Messungen werden wir im folgenden Abschnitt noch einer genaueren Betrachtung unterziehen. Hier sei nur noch erwähnt, an welchen Punkten die Beobachtung der Streifen stattgefunden hat. Die Vertheilung dieser Punkte und zwar für die Differenzstreifen zeigt

bei den Lummer'schen Gläsern Fig. 3, bei den anderen Platten Fig. 4.

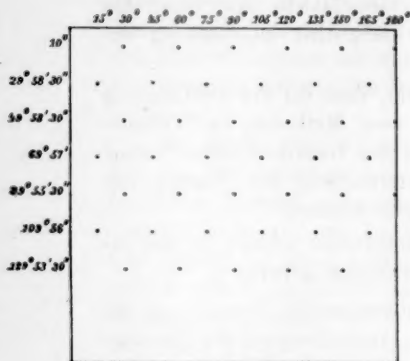


Fig. 3.

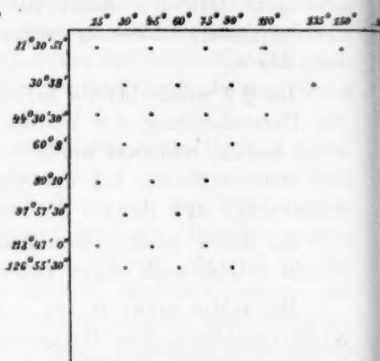


Fig. 4.

In die Quadrate sind in Richtung der horizontalen Axen die Azimuthwinkel, in Richtung der verticalen Axen die Plattenwinkel eingetragen. Die bezeichneten Punkte geben dann die Stellung an, bei welcher die Streifen gemessen wurden.

Bei den Plattenwinkeln über  $130^\circ$  war es nicht mehr möglich, eine genaue Messung vorzunehmen, da hier das Gesichtsfeld, welches die Platten boten, sich bereits sehr verkleinert hatte. Auch war ich bei den Lummer'schen Platten, wie schon oben angedeutet, nicht im Stande, bei Plattenwinkeln von  $30^\circ$  an die Streifen in allen Azimuthstellungen zu messen; der Winkelabstand derselben betrug hier zum Theil weniger als  $20''$ .

Da die Erscheinung genau die gleiche ist für negative wie für positive Azimuthwinkel, so führte ich bei den Lummer'schen Platten fast nirgends, bei den Platten von Reinfelder und Hertel nicht an allen Stellen die Messung für  $-2\chi$  durch.

Während die Differenzstreifen stets gut sichtbar waren, war es mir nur an wenigen Stellen, und zwar bei den Platten von Reinfelder und Hertel möglich, die Summenstreifen klar zu erkennen.

Hatten dieselben in der symmetrischen Stellung die Form, die die Lummer'sche Theorie ihnen vorschreibt, so sah man nach einer Drehung der Platte sie nur als gerade, bei sehr

grossen Azimuth etwas gekrümmte Linien verlaufen. Diese Erscheinung soll uns indessen erst im nächsten Paragraphen beschäftigen. Von Wichtigkeit jedoch ist es, an dieser Stelle zu erörtern, worin wohl hauptsächlich die Schwierigkeit einer genauen Messung der Summenstreifen zu suchen ist. Bei näherer Beobachtung schien sich mir hier folgendes zu ergeben.

Da die Summenstreifen nur bei schwach leuchtender Natriumflamme sichtbar sind, so ist das Gesichtsfeld des Fernrohrs schon an sich sehr dunkel. Nun treten aber bei schwächerem Lichte auch die Streifen der einzelnen Platten scharf hervor, so dass man dann das Gesichtsfeld von wenigstens drei Streifensystemen gekreuzt sieht. Da diese drei Streifensysteme meist deutlich sichtbar sind, so ist es sehr schwierig und nur bei grösserer Breite der sehr schwachen Summenstreifen möglich, auch diese scharf zu erkennen.

Interessant war es indessen stets, bei schwacher Natriumflamme die Streifen zu beobachten, da es hier in Folge des Hervortretens aller drei Systeme deutlich wurde, dass das Differenzstreifensystem bei der Drehung der Platten stets in der Diagonalrichtung der Rhomben verläuft, welche von den Interferenzstreifen der beiden Platten allein gebildet werden. Treten dann noch die Summenstreifen in die Erscheinung, so erkennt man, dass dies die zweiten Diagonalen der rhombischen Figuren sind, und dass die Systeme in ihrer gegenseitigen Lage genau den Anforderungen entsprechen, welche die Theorie an dieselben stellt.

Um auch durch Messung dies zu bestätigen, wurde vor der jedesmaligen Bestimmung der Breite die Drehung der Streifen festgestellt und nach einer Beobachtungsreihe von 10 Messungen wiederholt. Die Ausführung geschah auf folgende Weise. Nach einander wurden die beiden Fäden des Fadenzuges mit einem Interferenzstreifen möglichst zur Coincidenz gebracht und die Einstellung des Zeigers *F* (Taf. I, Fig. 2) am Theilkreis *D* abgelesen. Bei der Wahl eines anderen Azimuthwinkels wiederholte sich die Ablesung in derselben Weise. Aus der Differenz dieser und der ersten Ablesung ergab sich unmittelbar der Drehungswinkel, den die Streifen bei der Aenderung des Azimuths durchlaufen hatten. Natürlicherweise

Plattenwinkel		Azimut					Winkel
		15°	30°	45°	60°	75°	
10°	ber.	—	11' 23,9"	—	6' 13,1"	—	4' 29,2"
	beob.	—	10' 50,1"	—	6' 8,8"	—	4' 33,6"
	Fehler	—	— 4,9 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	— 1,2 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 1,6 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
	ber.	—	14' 5,8"	—	6' 51,7"	—	4' 44,9"
	beob.	—	13' 57,2"	—	6' 43,0"	—	4' 38,8"
29° 58' 30"	Fehler	—	— 1,0 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	— 2,1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	— 2,1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
	ber.	8' 34,3"	—	2' 55,4"	—	1' 50,3"	—
	beob.	8' 23,5"	—	2' 55,5"	—	1' 50,3"	—
	Fehler	— 2,1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 0,1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	0,0 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—
	ber.	8' 34,3"	—	2' 55,4"	—	1' 50,3"	—
49° 58' 30"	beob.	8' 49,6"	—	2' 55,9"	—	1' 50,2"	—
	Fehler	+ 3,0 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 0,3 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	— 0,1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—
	ber.	—	2' 46,8"	—	1' 25,86"	—	1' 0,58"
	beob.	—	2' 45,9"	—	1' 25,73"	—	1' 0,69"
	Fehler	—	— 0,6 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	— 0,1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 0,2 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
69° 57'	ber.	—	2' 45,2"	—	1' 25,00"	—	1' 0,23"
	beob.	—	2' 45,4"	—	1' 24,88"	—	1' 0,23"
	Fehler	—	+ 0,1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	— 0,1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	0,0 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
	ber.	4' 17,3"	—	1' 28,11"	—	55,18"	—
	beob.	4' 21,4"	—	1' 28,30"	—	55,15"	—
89° 55' 30"	Fehler	+ 1,6 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 0,2 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	— 0,1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—
	ber.	4' 17,3"	—	1' 28,14"	—	—	—
	beob.	4' 16,0"	—	1' 28,33"	—	—	—
	Fehler	— 0,5 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 0,2 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	—	—
	ber.	—	1' 56,6"	—	1' 0,60"	—	42,69"
109° 56'	beob.	—	1' 56,7"	—	1' 0,60"	—	42,80"
	Fehler	—	+ 0,1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	0,0 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 0,3 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
	ber.	—	1' 56,6"	—	1' 0,56"	—	—
	beob.	—	1' 57,2"	—	1' 0,57"	—	—
	Fehler	—	+ 0,5 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	0,0 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	—
129° 53' 30"	ber.	3' 54,3"	—	1' 20,31"	—	50,24"	—
	beob.	3' 53,9"	—	1' 20,47"	—	50,31"	—
	Fehler	— 0,2 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 0,2 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 0,1 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—
	ber.	3' 54,3"	—	1' 20,20"	—	—	—
	beob.	3' 56,2"	—	1' 20,34"	—	—	—
129° 53' 30"	Fehler	+ 0,8 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 0,2 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	—	—
	ber.	—	2' 21,5"	—	1' 12,29"	—	50,88"
	beob.	—	2' 21,2"	—	1' 12,50"	—	51,13"
	Fehler	—	— 0,2 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 0,3 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 0,5 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
	ber.	—	2' 14,9"	—	—	—	—
129° 53' 30"	beob.	—	2' 14,6"	—	—	—	—
	Fehler	—	— 0,2 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	—	—	—	—

Tabelle 3.

Winkel	90°	105°	120°	135°	150°	165°	180°
4' 29,2''	—	3' 42,4''	—	3' 21,1''	—	3' 15,7''	
4' 33,6''	—	3' 47,5''	—	3' 24,3''	—	3' 17,5''	
+ 1,6‰	—	+ 2,3‰	—	+ 1,6‰	—	+ 0,9‰	
4' 44,9''	—	3' 49,8''	—	3' 24,2''	—	—	
4' 38,8''	—	3' 47,2''	—	3' 24,2''	—	—	
- 2,1‰	—	- 1,1‰	—	0,0‰	—	—	
50,3''	1' 24,62''	—	1' 12,67''	—	1' 7,71''	—	
50,3''	1' 24,66''	—	1' 12,63''	—	1' 7,69''	—	
0,0‰	0,0‰	—	- 0,1‰	—	0,0‰	—	
50,3''	1' 24,62''	—	1' 12,67''	—	1' 7,71''	—	
50,2''	1' 24,58''	—	1' 12,61''	—	1' 7,72''	—	
0,1‰	- 0,1‰	—	- 0,1‰	—	0,0‰	—	
1' 0,58''	—	49,41''	—	44,26''	—	42,72''	
1' 0,69''	—	49,40''	—	44,28''	—	42,75''	
+ 0,2‰	—	0,0‰	—	0,0‰	—	+ 0,1‰	
1' 0,23''	—	49,24''	—	44,19''	—	—	
1' 0,23''	—	49,34''	—	44,20''	—	—	
0,0‰	—	+ 0,2‰	—	0,0‰	—	—	
5,18''	42,34''	—	36,36''	—	33,88''	—	
5,15''	42,36''	—	36,50''	—	34,09''	—	
0,1‰	+ 0,1‰	—	+ 0,4‰	—	+ 0,6‰	—	
—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	
42,69''	—	34,86''	—	31,23''	—	30,19''	
42,80''	—	34,95''	—	31,34''	—	30,27''	
+ 0,3‰	—	+ 0,3‰	—	+ 0,3‰	—	+ 0,3‰	
—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	
0,24''	38,55''	—	33,10''	—	30,85''	—	
0,31''	38,67''	—	33,29''	—	31,08''	—	
0,1‰	+ 0,3‰	—	+ 0,6‰	—	+ 0,8‰	—	
—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	
50,88''	—	41,43''	—	37,03''	—	35,75''	
51,13''	—	41,49''	—	37,19''	—	35,59''	
+ 0,5‰	—	+ 0,1‰	—	+ 0,4‰	—	- 0,4‰	
—	—	—	—	36,99''	—	—	
—	—	—	—	37,11''	—	—	
—	—	—	—	+ 0,3‰	—	—	

Tabelle 4.

Plattenwinkel	Azimuthwinkel									
	15°	30°	45°	60°	75°	90°	110°	135°	150°	180°
11° 30' 51"	ber. 13' 22,5"	—	4' 33,7"	—	2' 52,1"	—	2' 7,9"	—	1' 48,4"	1' 44,7"
	beob. 13' 33,7"	—	4' 34,2"	—	2' 52,8"	—	2' 7,6"	—	1' 48,5"	1' 44,8"
	Fehler + 1,4 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	2' 36,5"	+ 0,2 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	1' 21,01"	+ 0,4 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	- 0,2 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	+ 0,1 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	+ 0,1 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>
30° 38'	ber. —	2' 37,0"	—	1' 20,70"	—	57,98"	—	43,85"	—	40,51"
	beob. —	+ 0,3 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	- 0,4 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	57,10"	—	43,79"	—	40,51"
	Fehler 3' 41,9"	—	1' 15,68"	—	47,58"	- 0,3 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	- 0,1 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	0,09 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>
44° 30' 30"	ber. —	—	1' 15,73"	—	47,52"	—	35,36"	—	—	—
	beob. 8' 43,7"	—	+ 0,1 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	47,52"	—	35,29"	—	—	—
	Fehler + 0,8 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	1' 28,22"	—	45,66"	- 0,1 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	- 0,2 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	—	—
60° 8'	ber. —	1' 28,08"	—	45,49"	—	32,29"	—	—	—	—
	beob. —	- 0,2 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	- 0,4 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	32,22"	—	—	—	—
	Fehler —	—	50,41"	—	31,69"	- 0,2 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	—	—	—
80° 10'	ber. 2' 27,8"	—	50,37"	—	31,61"	—	—	—	—	—
	beob. 2' 27,6"	—	- 0,3 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	- 0,3 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	—	—	—	—
	Fehler - 0,1 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	1' 11,11"	—	36,81"	—	—	—	—	—	—
97° 57' 30"	ber. —	1' 11,05"	—	36,74"	—	—	—	—	—	—
	beob. —	- 0,1 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	- 0,2 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	—	—	—	—	—
	Fehler 2' 26,8"	—	50,07"	—	31,47"	—	—	—	—	—
113° 41'	ber. —	—	49,64"	—	31,42"	—	—	—	—	—
	beob. —	—	- 0,9 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	- 0,2 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	—	—	—	—
	Fehler - 0,1 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	1' 22,14"	—	42,53"	—	—	—	—	—	—
126° 55' 30"	ber. —	1' 21,34"	—	42,20"	—	80,07"	—	—	—	21,96"
	beob. —	- 1,0 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	- 0,8 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	29,97"	—	—	—	21,18"
	Fehler —	—	—	—	- 0,3 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	—	—	—	—	- 0,4 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>



konnten auch hier nur die Differenzstreifen berücksichtigt werden.

#### § 5. Die Beobachtungsergebnisse.

Aus den nach dem eben beschriebenen Gange angestellten Beobachtungen wurden folgende Resultate gewonnen.

Es ergaben sich zunächst für die Differenzstreifen die Werthe, welche in der Tabelle 3 und 4 angegeben sind. Zur Erläuterung der beiden Tabellen diene folgendes.

Tabelle 3 gibt die Werthe für die Platten von Reinfelder und Hertel. Bei jedem Plattenwinkel steht in der ersten Columnne der Horizontalreihen der aus der Gleichung berechnete Werth und zwar für positive Azimuthwinkel. Dann folgt der beobachtete Werth und darauf die in Procenten des berechneten Werthes ausgedrückte Abweichung. In den noch folgenden drei Zeilen stehen dann die Werthe für negative Azimuthwinkel. Die angegebene Breite bezieht sich stets auf einen Streifen, während bei der Untersuchung, um die Beobachtungsfehler möglichst zu vermindern, immer 20—30 Streifen und nur bei sehr breiten etwa 4—10 beobachtet wurden, meist so viel, als mit der Mikrometerschraube im Gesichtsfelde des Fernrohrs gemessen werden konnten.

Nicht an allen Stellen der Tabelle sind die berechneten Werthe für positive und negative Azimuthwinkel die gleichen. Dies hat darin seinen Grund, dass bei der Berechnung der Anfangsstellung dieselbe oft erst nach einer Beobachtungsreihe aus den gewonnenen Werthen durch Interpolation gefunden wurde, so dass dann die Grösse des positiven und negativen Azimuths nicht mehr genau gleich blieb. Trotz dieser Ungleichheit habe ich es vorgezogen, in der Tabelle die abgerundeten Azimuthwinkel über die Columnen zu setzen, um die Tabelle nicht unübersichtlich zu gestalten, zumal die Abweichungen des angegebenen Winkels von dem wirklich gewählten meist nur um Bruchtheile eines Grades unterschieden sind.

Was die Genauigkeit der angegebenen Zahlen betrifft, so haben die an einzelnen Stellen angefügten Hundertstel-Secunden wenig Bedeutung, da an der Trommel des Fernrohrs nur etwa die Zehntel-Secunden noch genau geschätzt werden

konnten, während eine directe Ablesung von nur  $1\frac{1}{2}$  Secunden möglich war.

Es mag auffällig erscheinen, dass die Abweichung der Beobachtung von der Berechnung bei dem Plattenwinkel von  $10^\circ$  1 Proc. meist bei weitem übersteigt, während sie bei fast sämtlichen übrigen Werthen den Fehler 1 Proc. nicht erreicht. Es kann dies indessen nicht wunderbar sein, wenn man bedenkt, dass die Breite eines Streifens bei  $10^\circ$  Plattenwinkel und  $180^\circ$  Azimuth bereits über 3' beträgt, die genaue Einstellung des Fadens bei dieser Streifenbreite also mit viel grösserer Unsicherheit erfolgen kann, zumal die Streifen bei diesem Winkelabstand nicht mehr so scharf begrenzt sind wie in anderen Stellungen. Es kommt ferner hinzu, dass bei sehr kleinem Plattenwinkel jede Unregelmässigkeit der Platten bei weitem mehr in's Gewicht fällt und dazu beiträgt, kleine Verzerrungen der Streifen eintreten zu lassen.

Betrachtet man übrigens die Vertheilung der positiven und negativen Abweichungen, so ist dieselbe eine ziemlich gleichmässige, und ergibt auch das arithmetische Mittel aller Fehler nur eine Abweichung von  $+0,04$  Proc.

Weniger günstig gestaltet sich das Resultat bei der zweiten Tabelle. Diese enthält die Werthe für die Lummer'schen Platten. Auf den ersten Blick fällt hier ein Ueberwiegen der negativen Fehler auf. Doch scheint mir dies von geringem Belang und zwar aus folgenden Gründen.

Schon im § 3 wurde erwähnt, dass die Lummer'schen Gläser eine grössere prismatische Abweichung zeigten als die anderen Platten. Dies wurde auch auf folgende Weise klar bestätigt.

Bei der Messung der Streifen trat zuerst bei dem Plattenwinkel von  $11\frac{1}{2}^\circ$  eine recht grosse Abweichung auf, und obgleich ich durch mehrmalige Bestimmung der Anfangsstellung aus der Messung bei verschiedenen Azimuthwinkeln die etwa durch fehlerhafte Justirung der Parallelstellung entstehende Abweichung zu beseitigen versuchte, blieb dennoch ein ganz erheblicher Fehler und zwar an allen Stellen in positivem Sinne übrig. Nun legte ich die Platte am Goniometer in ihrer Fassung um, und zwar so, dass sie um  $90^\circ$  gegen ihre erste Lage gedreht war. Als ich nun die Streifenbreite bei dem-

selben  
Result  
gesetz  
es sic  
hande  
und  
waren  
schen  
Besti  
meter  
Meth

die M  
die a  
aber  
weic

das  
wird  
mögl

des

Platten-  
winkel

$10^\circ$   
 $29^\circ 58' 30''$   
 $39^\circ 58' 30''$   
 $69^\circ 57'$   
 $89^\circ 55' 30''$   
 $109^\circ 56'$   
 $129^\circ 53' 30''$

Mittel

selben Plattenwinkel wie vorher bestimmte, ergab sich das Resultat, dass jetzt die Abweichung eine genau entgegengesetzte war. Dies scheint mir zur Evidenz zu beweisen, dass es sich hier um eine prismatische Abweichung der Glasplatte handelt, zumal sich bei den Platten von Reinfeldler und Hertel, die auch vorher als gut planparallel erkannt waren, ein gleiches Ergebniss nicht zeigte. Bei den Lummer'schen Gläsern mag ausserdem noch hinzukommen, dass die Bestimmung des Brechungsexponenten nur mit dem Refractometer von Abbe möglich war und nicht nach der genauesten Methode der minimalen Ablenkung.

In die Tabelle sind übrigens beim Plattenwinkel  $11\frac{1}{2}^{\circ}$  die Mittelwerthe aus den zwei Beobachtungsreihen eingesetzt, die allerdings noch eine Abweichung in demselben Sinne zeigen, aber doch so gering, dass man hieraus wohl kaum eine Abweichung von der Theorie constatiren könnte.

Noch zu erwähnen bleibt, dass beim Polarisationswinkel das Licht in der Stellung von  $90^{\circ}$  Azimuthwinkel so schwach wird, dass ein Erkennen der Interferenzstreifen nicht mehr möglich ist.

Die Resultate, welche erhalten wurden bei der Messung des Drehungswinkel, liegen in den beiden folgenden Tabellen vor.

Tabelle 5.

(Platten von R. und H.)

Plattenwinkel	Berechnete Drehungswinkel									
	v. $180^{\circ}$	v. $165^{\circ}$	v. $180^{\circ}$	v. $165^{\circ}$	v. $180^{\circ}$	v. $165^{\circ}$	v. $180^{\circ}$	v. $165^{\circ}$	v. $180^{\circ}$	v. $165^{\circ}$
	an $15^{\circ}$	an $15^{\circ}$	an $30^{\circ}$	an $30^{\circ}$	an $45^{\circ}$	an $45^{\circ}$	an $60^{\circ}$	an $60^{\circ}$	an $75^{\circ}$	an $75^{\circ}$
$10^{\circ}$	14,9°	—	30,1°	—	45,2°	—	60,4°	—	76,8°	—
$29^{\circ} 58' 30''$	—	15,0°	—	30,0°	—	45,0°	—	60,1°	—	76,4°
$49^{\circ} 58' 30''$	15,1°	—	30,1°	—	45,0°	—	59,8°	—	75,2°	—
$69^{\circ} 57'$	—	15,0°	—	30,0°	—	44,9°	—	59,6°	—	74,7°
$89^{\circ} 55' 30''$	15,0°	—	30,0°	—	44,9°	—	59,8°	—	74,8°	—
$109^{\circ} 56'$	—	15,0°	—	30,0°	—	45,0°	—	59,8°	—	74,3°
$129^{\circ} 53' 30''$	14,9°	—	30,1°	—	44,9°	—	60,0°	—	74,7°	—
Mittel:	15,0°	15,0°	30,1°	30,0°	45,0°	45,0°	60,0°	59,8°	75,4°	75,1°

Tabelle 6.  
(Lummer'sche Platten.)

Platten- winkel	Berechnete Drehungswinkel von 180° an.									
	15°	22,5°	32,5°	35°	45°	52,5°	60°	67,5°	75°	82,5°
11° 30' 51''	14,9°	—	—	34,5°	—	51,9°	—	67,1°	75,0°	82,7°
30° 38'	—	22,3°	—	—	44,5°	—	59,3°	—	74,7°	—
44° 30' 30''	14,8°	—	32,4°	—	—	52,4°	—	67,5°	—	82,8°
60° 8' 0''	—	—	—	—	44,9°	—	60,1°	—	75,0°	—
80° 10'	—	—	—	—	—	—	—	67,6°	—	82,9°
97° 57' 30''	—	—	—	—	—	—	—	—	75,2°	—
113° 47'	—	—	—	—	—	—	—	67,8°	—	82,4°
126° 55' 30''	—	—	—	—	44,9°	—	60,1°	—	76,4°	—
Mittel:	14,85°	22,3°	32,4°	34,5°	44,8°	52,15°	59,8°	67,5°	75,3°	82,7°

Der Drehungswinkel wurde vom Azimuthwinkel 180° bezugsweise 165° an gerechnet. Da die Streifen stets diagonal zu den Streifen der einzelnen Platten verlaufen und diese rhombische Figuren bilden, so muss der Drehungswinkel der Streifen stets gleich der Hälfte des Drehungswinkels der Platten sein. Die am Kopfe jeder Verticalcolumnne bezeichneten Werthe sind die nach dieser Betrachtung sich ergebenden Drehungswinkel der Streifen. Da dieselben vom Azimuthwinkel 180° bezugsweise 165° an gerechnet sind, so entspricht also dem Drehungswinkel 75° ein Azimuthwinkel von 30° bezugsweise 15°. Man sieht auch hier wiederum, dass bei kleinen Azimuthwinkeln die grössten Abweichungen stattfinden. Da die Streifen in diesen Stellungen sehr breit sind, so ist natürlich eine genaue Coincidenz des Fadens mit einem Streifen sehr schwer zu erhalten.

Es bleibt noch übrig, die Summenstreifen einer näheren Betrachtung zu unterziehen. Wie schon oben bemerkt, war es nur bei den Platten von Reinfelder und Hertel möglich, dieselben deutlich zu erhalten, und habe ich daher nur an wenigen Punkten eine Messung vornehmen können.

Nach der Lummer'schen Theorie bilden die Summenstreifen in der symmetrischen Stellung gewisse Curven. Dreht man indessen die Platte am Goniometer um den Centralstrahl als Axe, so verschwinden allmählich die Mittelpunkte der Curven, und die Streifen verflachen sich, bis sie schliesslich im Fernrohre als gerade Linien erscheinen. In diesem Zu-

stande kann man dann mit vollem Rechte die Theorie von Hrn. Blasius auf dieselben anwenden, und die angestellten Messungen ergaben auch, wie die folgende Tabelle zeigt, eine gute Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe.

Tabelle 7.

Platten- winkel	Azimuth	Breite eines Streifens in Bogensec.		Abweichung
		berechnet	beobachtet	
69° 57'	+ 135°	1' 27,77"	1' 27,37"	- 0,50/0
89° 55' 30"	+ 150°	1' 56,6"	1' 56,8"	+ 0,20/0
109° 56'	+ 165°	3' 54,3"	3' 54,1"	- 0,10/0
129° 53' 30"	+ 150°	2' 14,9"	2' 15,4"	+ 0,40/0
—	- 150°	2' 19,1"	2' 20,2"	+ 0,80/0

In unmittelbarer Nähe der symmetrischen Stellung ist indessen die Gleichung von Hrn. Blasius nicht benutzbar, da hier die Streifen noch eine recht erhebliche Krümmung aufweisen.

Ob die Art dieser Krümmung und die Verflachung der Curven sich aus der aufgestellten Theorie ableiten lassen, wollen wir im Folgenden noch einer kurzen Erörterung unterziehen.

Führt man in Fig. 2 eine Drehung der Platte II um die Axe *BE* aus, so wird es sich bei der Untersuchung im wesentlichen um die Frage handeln, in welcher Richtung man nach dieser Drehung mit dem Auge beobachten muss, um wieder die Mitte der Erscheinung zu erhalten. Da diese aber in der Richtung des symmetrischen Strahles entsteht, so ist es erforderlich, dessen Verschiebung zu bestimmen. Wird die Drehung derart ausgeführt, dass die Platte von der Vorderseite betrachtet, sich in gleichem Sinne wie der Zeiger einer Uhr dreht, so findet die Drehung der Schnittkante der Platten vom Auge *D* (Fig. 2) aus gesehen in entgegengesetztem Sinne statt. Wenn man jetzt die Lage des symmetrischen Strahles feststellen will, so wird man sich zunächst die Einfallsebene desselben construiren müssen. Da diese aber auf der Schnittkante der Platten senkrecht steht, während sie zugleich durch das Auge des Beobachters gelegt werden muss, so wird sie,

Tabelle 6.

(Lummer'sche Platten.)

Platten- winkel	Berechnete Drehungswinkel von 180° an.									
	15°	22,5°	32,5°	35°	45°	52,5°	60°	67,5°	75°	82,5°
11° 30' 51"	14,9°	—	—	34,5°	—	51,9°	—	67,1°	75,0°	82,7°
30° 38'	—	22,3°	—	—	44,5°	—	59,3°	—	74,7°	—
44° 30' 30"	14,8°	—	32,4°	—	—	52,4°	—	67,5°	—	82,8°
60° 8' 0"	—	—	—	—	44,9°	—	60,1°	—	75,0°	—
80° 10'	—	—	—	—	—	—	—	67,6°	—	82,9°
97° 57' 30"	—	—	—	—	—	—	—	—	75,2°	—
113° 47'	—	—	—	—	—	—	—	67,8°	—	82,4°
126° 55' 30"	—	—	—	—	44,9°	—	60,1°	—	76,4°	—
Mittel:	14,85°	22,3°	32,4°	34,5°	44,8°	52,15°	59,8°	67,5°	75,3°	82,7°

Der Drehungswinkel wurde vom Azimuthwinkel 180° bezugsweise 165° an gerechnet. Da die Streifen stets diagonal zu den Streifen der einzelnen Platten verlaufen und diese rhombische Figuren bilden, so muss der Drehungswinkel der Streifen stets gleich der Hälfte des Drehungswinkels der Platten sein. Die am Kopfe jeder Verticalcolumnne bezeichneten Werthe sind die nach dieser Betrachtung sich ergebenden Drehungswinkel der Streifen. Da dieselben vom Azimuthwinkel 180° bezugsweise 165° an gerechnet sind, so entspricht also dem Drehungswinkel 75° ein Azimuthwinkel von 30° bezugsweise 15°. Man sieht auch hier wiederum, dass bei kleinen Azimuthwinkeln die grössten Abweichungen stattfinden. Da die Streifen in diesen Stellungen sehr breit sind, so ist natürlich eine genaue Coincidenz des Fadens mit einem Streifen sehr schwer zu erhalten.

Es bleibt noch übrig, die Summenstreifen einer näheren Betrachtung zu unterziehen. Wie schon oben bemerkt, war es nur bei den Platten von Reinfelder und Hertel möglich, dieselben deutlich zu erhalten, und habe ich daher nur an wenigen Punkten eine Messung vornehmen können.

Nach der Lummer'schen Theorie bilden die Summenstreifen in der symmetrischen Stellung gewisse Curven. Dreht man indessen die Platte am Goniometer um den Centralstrahl als Axe, so verschwinden allmählich die Mittelpunkte der Curven, und die Streifen verflachen sich, bis sie schliesslich im Fernrohre als gerade Linien erscheinen. In diesem Zu-



stande kann man dann mit vollem Rechte die Theorie von Hrn. Blasius auf dieselben anwenden, und die angestellten Messungen ergaben auch, wie die folgende Tabelle zeigt, eine gute Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe.

Tabelle 7.

Platten- winkel	Azimuth	Breite eines Streifens in Bogensec.		Abweichung
		berechnet	beobachtet	
69° 57'	+ 135°	1' 27,77"	1' 27,37"	− 0,5%
89° 55' 30"	+ 150°	1' 56,6"	1' 56,8"	+ 0,2%
109° 56'	+ 165°	3' 54,3"	3' 54,1"	− 0,1%
129° 53' 30"	+ 150°	2' 14,9"	2' 15,4"	+ 0,4%
—	− 150°	2' 19,1"	2' 20,2"	+ 0,8%

In unmittelbarer Nähe der symmetrischen Stellung ist indessen die Gleichung von Hrn. Blasius nicht benutzbar, da hier die Streifen noch eine recht erhebliche Krümmung aufweisen.

Ob die Art dieser Krümmung und die Verflachung der Curven sich aus der aufgestellten Theorie ableiten lassen, wollen wir im Folgenden noch einer kurzen Erörterung unterziehen.

Führt man in Fig. 2 eine Drehung der Platte II um die Axe *BE* aus, so wird es sich bei der Untersuchung im wesentlichen um die Frage handeln, in welcher Richtung man nach dieser Drehung mit dem Auge beobachten muss, um wieder die Mitte der Erscheinung zu erhalten. Da diese aber in der Richtung des symmetrischen Strahles entsteht, so ist es erforderlich, dessen Verschiebung zu bestimmen. Wird die Drehung derart ausgeführt, dass die Platte von der Vorderseite betrachtet, sich in gleichem Sinne wie der Zeiger einer Uhr dreht, so findet die Drehung der Schnittkante der Platten vom Auge *D* (Fig. 2) aus gesehen in entgegengesetztem Sinne statt. Wenn man jetzt die Lage des symmetrischen Strahles feststellen will, so wird man sich zunächst die Einfallsebene desselben construiren müssen. Da diese aber auf der Schnittkante der Platten senkrecht steht, während sie zugleich durch das Auge des Beobachters gelegt werden muss, so wird sie,

falls die Zeichenebene horizontal liegt, nach erfolgter Drehung gegen ihre erste Lage einen gewissen Winkel nach oben bilden, dessen Scheitel im Auge *D* gelegen ist. Die gleiche Drehung muss demnach der symmetrische Strahl ausgeführt haben. Wir werden also jetzt das Centrum der Erscheinung höher erblicken als vorher, und, wenn wir die Curven als Ellipsen annehmen, so wird der Krümmungsmittelpunkt höher als die optische Axe des Auges beziehungsweise Fernrohrs liegen. Demgemäss werden auch die Krümmungen der Curven verlaufen. Dass dies in der That sich derart darstellt, wurde durch die Beobachtung vollständig erwiesen.

#### Schluss.

Die vorstehende Darstellung dürfte für die Gültigkeit der aufgestellten Formeln in ausreichender Weise den Beweis erbracht haben.

Als wesentlichstes Ergebniss der Untersuchung ist wohl hervorzuheben, dass nicht nur in einer bevorzugten Stellung der Platten die Interferenzstreifen beobachtet werden können, sondern dass dieselben in jedem beliebigen Azimuthe sichtbar sind, und dass zugleich ihre Breite in einfacher Gleichung von den Bestimmungsstücken dieser Stellung abhängig ist.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

## II. Beiträge zur experimentellen Bestimmung von Ueberführungszahlen in Salzlösungen; von Willy Betn.

### Einleitung.

Unterwirft man eine leitende Lösung der Einwirkung des galvanischen Stromes, so scheiden sich an den beiden Electroden nicht allein die Ionen des gelösten Electrolyten aus, sondern es treten daselbst auch Concentrationsunterschiede auf, und zwar wird im allgemeinen die Lösung an der Kathode verdünnter, die an der Anode dagegen concentrirter. Diese wohl zuerst von Faraday bemerkten Concentrationsunterschiede erklärte Hittorf durch die verschiedene Geschwindigkeit der Ionen und benutzte dieselben, um die Werthe der relativen Ionengeschwindigkeiten zu ermitteln.

Ein den Untersuchungen von Hittorf entnommenes Beispiel möge die Bedeutung der von ihm bestimmten „Wanderungszahlen“ erläutern. Der Strom zersetzte eine Lösung von Kupfersulfat<sup>1)</sup>, welche auf 1 Teil wasserfreien Salzes 18,08 Teile Wasser enthielt. An der Kathode hatten sich 0,2520 g metallischen Kupfers abgeschieden. Der Gehalt an Kupferoxyd in der Lösung um den negativen Pol betrug 1,2895 g während ein gleiches Volumen der ursprünglichen Lösung 1,5026 g Kupferoxyd enthalten hatte. Die Lösung war also um 0,2131 g Kupferoxyd oder 0,1701 g Kupfer ärmer geworden. Um ebenso viel Kupfer war die Lösung an der Anode reicher geworden, während der Gehalt der mittleren Schicht zwischen den beiden die Electroden bespülenden Flüssigkeiten ungeändert geblieben war. Der Strom hatte also 0,0819 g Kupfer durch den unveränderten Querschnitt der Lösung von der Anode zur Kathode übergeführt. Da die Lösung vollständig neutral geblieben war, so musste eine den übergeführten 0,0819 g Cu äquivalente Menge des Anion

1) Hittorf, Pogg. Ann. 89. p. 194. 1853.

(SO<sub>4</sub>) an der Kathode zurückgeblieben sein, während eine den 0,1701 g Cu äquivalente Menge zur Anode gelangt war.

Um für die Resultate der Analysen ein einheitliches Maass zu gewinnen, hat Hittorf vorgeschlagen, die übergeführten Mengen in Bruchtheilen der an den Electroden abgeschiedenen Ionenmengen anzugeben. Wir erhalten demnach in unserem Falle für die Ueberführungszahl des Kupfers:

$$n_{\text{Cu}} = \frac{0,0819}{0,2520} = 0,325.$$

und mithin für die Sulfurylgruppe:

$$n_{\text{SO}_4} = 1 - n_{\text{Cu}} = 0,675.$$

Es liegen verhältnissmässig wenig ausgedehnte Experimentaluntersuchungen vor, die sich mit der Feststellung dieser Wanderungsgeschwindigkeiten beschäftigen. Auf die ersten Versuche von Daniell und Miller<sup>1)</sup> folgen die umfangreichen Arbeiten von Hittorf.<sup>2)</sup> Derselbe ermittelte nicht nur, in welche Ionen die Electrolyte durch den Strom zerlegt werden, sondern er stellte vor allem die verschiedenen relativen Geschwindigkeiten der Ionen durch die Concentrationsänderungen der Lösungen an den Polen für eine sehr grosse Zahl von Salzen fest. G. Wiedemann beabsichtigte bei seinen Versuchen<sup>3)</sup> nicht sowohl Ueberführungszahlen zu bestimmen, als vielmehr den Zusammenhang der Ionenwanderung mit anderen Vorgängen in den Lösungen festzustellen. Weiske, Kuschel, Kirmis<sup>4)</sup> bestimmten die Ueberführungszahlen der Ionen verschiedener Salze, mit denen sich zum Theil schon Hittorf beschäftigt hatte. Im Anschluss an die Hittorfschen Arbeiten wären noch die Untersuchungen von Bourgoin<sup>5)</sup> zu nennen, welcher nach dem Vorgange des Erstgenannten die während der Electrolyse auftretenden Concentrationsänderungen benutzte, um die Art der Zerlegung der organischen Säuren

1) Daniell und Miller, Pogg. Ann. **64**. p. 18. 1845.

2) Hittorf, Pogg. Ann. **89**. p. 177. 1853; **98**. p. 1. 1856; **103**. p. 1. 1858; **106**. p. 338, 513. 1859.

3) Wiedemann, Pogg. Ann. **99**. p. 177. 1856.

4) Weiske, Pogg. Ann. **103**. p. 466. 1858; Kirmis, Wied. Ann. **4**. p. 503. 1878; Kuschel, Wied. Ann. **13**. p. 289. 1881.

5) Bourgoin, Ann. chim. et phys. (4) **14**. p. 157. 1868; **21**. p. 264. 1870; **22**. p. 361. 1871.

und ihrer Salze zu ermitteln. Lenz<sup>1)</sup>, Löb und Nernst<sup>2)</sup>, sowie Kistiakowsky<sup>3)</sup> führten in neuerer Zeit gelegentliche Bestimmungen von Ueberführungszahlen aus.

Alle diese Arbeiten liefern im grossen und ganzen eine Bestätigung der mühevollen Untersuchungen Hittorff's. Nur die Versuche von Wiedemann mit Kupfersulfat und Silbernitrat<sup>4)</sup>, von Kirmis mit Kupfersulfat<sup>5)</sup>, von Weiske mit Chlornatrium und Chlorbaryum<sup>6)</sup> scheinen eine Ausnahme zu bilden. Der zuerst genannte Forscher fand bei der Electrolyse einer Kupfersulfatlösung von 3,37 Proc. Cu zwischen Platin-electroden:  $n_{\text{Cu}} = 0,181$ . Wiedemann bezieht die Aenderungen der Concentration auf das gleiche Volumen, Hittorff fast ausschliesslich auf das gleiche Gewicht des Lösungsmittels. Rechnet man die Zahl um, so findet man eine geringe Abweichung von der oben angegebenen, nämlich:  $n_{\text{Cu}} = 0,191$ . Kirmis, der mit demselben Apparate wie Wiedemann arbeitete, fand für die Ueberführung des Cu im Kupfersulfat bei Benutzung von Pt-Electroden dieselben Werthe.

In der folgenden Tabelle sind die Werthe Wiedemann's und Kirmis den Mittelwerthen von Hittorff gegenübergestellt.

Concentration der Lösung Proc. Cu	Ueberführungszahl: $n_{\text{Cu}}$ gefunden von			
	Wiedemann	Kirmis	Hittorf	
4,9	0,191	0,225	0,288	
3,8		0,191		
3,5			0,191	
3,4			0,233	0,322
2,2			0,229	0,356
1,0				

Die Abweichungen sind also sehr beträchtlich.

Wurde dagegen eine Lösung zwischen Cu-Electroden electrolysirt, so fanden beide Beobachter mit den Hittorff'schen

1) Lenz, Mém. Petersb. 30. 1882; Beibl. p. 399. 1883.

2) Löb und Nernst, Zeitschr. Physik. Chemie. 2. p. 948. 1888.

3) Kistiakowsky, Zeitschr. Phys. Chem. 6. p. 105. 1890.

4) Wiedemann, Pogg. Ann. 99. p. 189. 193. 1856.

5) Kirmis, Wied. Ann. 4. p. 508. 1878.

6) Weiske, Pogg. Ann. 103. p. 474. 1858.

Angaben übereinstimmende Werthe, wie es die folgende Zusammenstellung erkennen lässt:

Conc.: Proc. Cu	$n_{Cu}$ gefunden von		
	Wiedemann	Kirmis	Hittorf
3,5	0,344	0,298	0,295
2,0		0,314	0,328
0,7		0,352	0,360

Ebenso besteht eine Abweichung der Zahlen von einander bei einem Versuche, den Wiedemann mit einer Silbernitratlösung zwischen Pt-Electroden ausführte, während bei Anwendung von Ag-Electroden eine genügende Uebereinstimmung mit Hittorf vorhanden war:

Conc.: Proc. Ag	Ueberf. $n_{Ag}$ gefunden von		Material der Electroden
	Wiedemann	Hittorf	
3,3	0,52 0,236 <sup>1)</sup>	0,478	Silber
2,7			Silber
1,9			Platin

Nach diesen Versuchen scheint das Material der Electroden von Einfluss auf die Ueberführungszahlen zu sein. Doch sind die Versuche nicht alle vollständig einwurfsfrei. Wiedemann gibt an, dass die Kupfersulfatlösung nach der Electrolyse zwischen Pt-Electroden auch an der Kathode stark sauer reagirte. Es hatte sich also die an der Anode frei werdende Schwefelsäure durch die Flüssigkeit hindurch bis zur Kathode verbreitet; und es wurde nicht eine Kupfersulfatlösung, sondern vielmehr ein Gemisch von Schwefelsäure und Kupfersulfat electrolysirt. Da sich nun bei der Electrolyse einer gemischten Lösung der Strom zwischen die Bestandtheile nach Maassgabe ihrer Leitfähigkeit theilt, so wird bei dem relativ grossen Widerstand des Salzes überwiegend die Säure zersetzt werden. Es muss also mehr Wasserstoff und weniger Metall an die Anode geführt werden, wie dieses auch die Differenz der Wiedemann'schen Zahlen gegen die von Hittorf lehrt. Dasselbe gilt für

1) Umgerechnet auf das gleiche Gewicht des Lösungsmittel  $n_{Ag} = 0,229$ .

die Versuche von Kirmis. In der Silbernitratlösung fand sich, als die Anode aus Pt bestand, an der Kathode eine bedeutende Menge Nitrit vor. Dieselbe konnte nur dadurch entstanden sein, dass sich infolge der Diffusion der Salpetersäure zur Kathode daselbst Wasserstoff neben dem Silber ausgeschieden hatte.

Die wahren Werthe der Ueberführungszahlen — und das ist ein Punkt, auf den Hittorf wiederholt aufmerksam macht — kann man nur finden, wenn die an der einen Electrode sich bildenden chemischen Verbindungen nicht bis zur anderen Electrode gelangen können, wenn also die in ihrer Concentration und Zusammensetzung veränderten Polflüssigkeiten durch eine unveränderte Schicht des Electrolyten getrennt sind. Das ist die nothwendige, aber auch hinreichende Bedingung, welche bei der Bestimmung der Ueberführungszahlen eingehalten werden muss. Die Versuche, welche von Wiedemann und Kirmis mit den Salzen von Schwermetallen unter Anwendung von Platinelectroden ausgeführt worden sind, genügen dieser Bedingung durchaus nicht.

Für die Alkalisalze besteht, wenn wir von einigen Angaben Weiske's absehen, eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen den von verschiedenen Beobachtern gefundenen Ueberführungszahlen, gleichviel ob die betreffenden Salze zwischen polarisirbaren oder polarisationsfreien Electroden zerlegt wurden. Hittorf<sup>1)</sup> fand bei der Electrolyse des Kaliumchlorides zwischen Platinelectroden für eine Lösung mit einem Chlorgehalt von 9,8 resp. 7,3 Proc. Cl:  $n_{Cl} = 0,502$  bez. 0,500. Bei Anwendung einer Anode aus Cadmium und einer Kathode aus Platin ergab sich  $n_{Cl} = 0,516$  im Mittel. Es ist nur eine geringe Abweichung zu constatiren, welche, wie Hittorf angibt, in den Fehlern der Analyse begründet ist. Auch Weiske hat in einem Apparat, der von dem von Hittorf verwendeten ganz verschieden war, Chlorkalium electrolysirt.

Die Mittel der von ihm gefundenen, gut untereinander übereinstimmenden Zahlen sind in der folgenden kleinen Tabelle zugleich mit den Angaben Hittorfs aufgeführt.

1) Hittorf, Pogg. Ann. 103. p. 39.



Proc. Gehalt der Lösung an Chlor	im Mittel gefunden $n_{Cl}$ von	
	Weiske	Hittorf
6,3		0,516
5,1	0,517	
2,5		0,513
2,0	0,516	
0,9	0,518	
0,5		0,506

Weiske untersuchte des weiteren Chlornatrium unter Benutzung von Pt-Electroden. Hier finden wir grosse Abweichungen von den Angaben Hittorf's.

Proc. Gehalt der Lösung an Chlor	gefunden $n_{Cl}$ von	
	Weiske	Hittorf
5,4	0,683	0,640
1,7	0,688	0,631
0,5	0,680	0,627

Für Chlornatrium liegt auch ein Versuch von Wiedemann<sup>1)</sup> vor, welcher  $n_{Cl} = 0,622$  ergibt für eine Lösung von 2,878 Proc. Cl. Nimmt man zur Controlle der Analysen die Summe der Lösungen um die beiden Pole in ihrem gesammten Chlorgehalt, so ergibt sich mit grosser Uebereinstimmung derselbe gleich 2,870 Proc.<sup>2)</sup>

Weiske's Versuche mit Chlorcalcium zeigen wiederum mit den Hittorf'schen trotz der verschiedenen Anordnung Uebereinstimmung.

Proc. Gehalt Cl	$n_{Cl}$ gefunden von	
	Weiske	Hittorf
5,6	0,689	0,693
2,3	0,686	0,682
0,75	0,692	0,680

1) Wiedemann, Pogg. Ann. **99**. p. 195. Nach dem gleichen Gewicht des Lösungsmittels berechnet, ergibt sich  $n_{Cl} = 0,583$ .

2) Die oben angeführten Versuche Wiedemann's mit  $CuSO_4$  und  $AgNO_3$  sind nicht so genau. In einem Versuche wurde statt 3,367 Proc. 3,395 Proc. Cu gefunden, d. h. 0,06 g Cu zuviel. Das angehäuften Cu betrug 0,232 g, das weggeführte 0,293 g, welche Zahlen hätten gleich sein müssen.

Die für Baryumchlorid gefundenen Zahlen entfernen sich dagegen weit von den Angaben Hittorf's, und zwar im entgegengesetzten Sinne, als die für Chlornatrium, sodass wohl eine gemeinsame Fehlerquelle ausgeschlossen erscheint.

Proc. Gehalt Cl	$n_{Cl}$ gefunden von	
	Weiske	Hittorf
2,7	0,531	0,633
1,5	0,528	0,623
0,2	0,532	0,612

Für Chlorstrontium liegen analoge Werthe von Hittorf nicht vor.

Die Abweichungen von den Hittorf'scher Untersuchungen beschränken sich also, wenn wir absehen von den Versuchen Wiedemann's und Kirmis, die wegen der stattgehabten Mischung der Polflüssigkeiten nicht zu einem Resultate führen konnten, nur auf die Zahlen Weiske's. Im Hinblick auf den Mangel an einwurfsfreien Versuchen mit Schwermetallsalzen bei Anwendung von Pt-Electroden schien es wünschenswerth, den Einfluss, welchen die Electroden auf die Ueberführungszahlen etwa ausüben, festzustellen. Im Anschluss daran veranlasste mich Hr. Prof. Kundt auch der Frage näher zu treten, ob bei der Bestimmung der Ueberführungszahlen die trennende Membran oder die Temperatur einen in betracht kommenden Einfluss hätte. Der Einfluss der Membranen ist noch kaum irgendwo untersucht worden. Ein Versuch Hittorf's<sup>1)</sup>, der einzige, welcher mit einem Schwermetallsalz unter Anwendung von Membranen aus Rinderdarm ausgeführt wurde, ergab

für eine 45 procent. Chloreadmiumlösung  $n_{Cl} = 1,014$ ;

ohne Einschaltung einer Membran wurde  $n_{Cl} = \begin{cases} 1,015 \\ 1,016 \end{cases}$

gefunden.

Ebenso hat man nur geringe Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Veränderlichkeit der Ueberführungszahlen mit der Temperatur. Hittorf setzte den Apparat, in welchem er die Electrolyse des Kupfersulfates vornahm, verschiedenen Zimmertemperaturen zwischen 4° und 21° aus, ohne Ab-

1) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 547.

weichungen seiner Zahlen von einander constatiren zu können. Kirmis versuchte mit dem Wiedemann'schen Apparate bei 0° zu arbeiten, jedoch ohne Erfolg. Nur Nernst<sup>1)</sup> vermochte geringe Differenzen festzustellen, als er seinen Apparat den Temperaturen 0° einerseits und etwa 26° andererseits aussetzte. Es ergab sich für:

Substanz	Ueberf. des Anion	Temperatur
salpetersaures Silber	0,538	0°
" "	0,524	26°
pseudocumolsulfons.	0,273	0°
" " Silber	0,294	27°

Bei dithionsaurem Silber war kein Unterschied vorhanden.

#### Beschreibung der Versuchsanordnung.

##### A. Die benutzten Apparate.

Zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen kann man sich zweier Arten von Apparaten bedienen: Entweder die Lösung wird durch Diaphragmen in mehrere Teile zerlegt, oder man giebt dem Apparat eine Form, die auch ohne Benutzung von Diaphragmen eine Vermischung der verschieden concentrirten Schichten verhindert. Beide Formen von Apparaten wurden benutzt. Die erstere war nach dem Vorbild des Hittorf'schen Apparates<sup>2)</sup> construirt, um den Einfluss des Materials der Electroden, sowie der Membranen untersuchen zu können. Die zweite nähert sich der Anordnung, welche Nernst<sup>3)</sup> angegeben hat. Der letztere Apparat wurde besonders für Versuche bei höherer Temperatur verwendet.

##### Apparat I mit Membranen.

Derselbe bestand aus 4 aufeinander gesetzten Gläsern, von denen 3 das Aussehen der bekannten, von Hittorf benutzten<sup>2)</sup> hatten. Das oberste von 80 ccm Inhalt enthielt die Kathode aus Platin. Dieselbe hatte die Form eines Napfes, in dessen Rand mehrere Löcher gebohrt waren (Fig. 1). Durch

1) Nernst, Z. Phys. Chemie. 2. p. 956.

2) Pogg. Ann. 98. Fig. 3, Tfl. I.

3) Z. Phys. Ch. 6. p. 105.

dieselben gingen miteinander verwickelte Drähte, welche den Contact mit der Flüssigkeit und der Stromquelle herstellten. Das zweite Glas hatte einen Inhalt von etwa 120, das dritte von etwa 60 ccm. Das unterste Gläschen (Inhalt ca. 70 ccm),



Fig. 1.

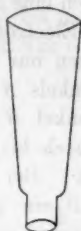


Fig. 2.

in welchem sich die Anode befand, wurde in 2 Formen benutzt. Für den Fall, dass sich keine Gase an den Electroden entwickelten, erhielt das Gläschen die Gestalt, wie sie Fig. 2 zeigt. Die untere Oeffnung wurde mittelst eines Gummistopfen geschlossen, durch dessen Bohrung die in eine Glasröhre mit Hilfe von Siegelack eingekittete Electrode eingeführt wurde.

Dieses Glas kam seltener zur Anwendung, als das zweite (Fig. 3), welches so construirt war<sup>1)</sup>, dass bei Verwendung von Pt-Electroden die sich bildenden Gase (O oder Cl) bequem entweichen konnten, ohne die Flüssigkeit durcheinander zu wirbeln. Die Oeffnung D des T-Rohres liess dieselben ungehindert

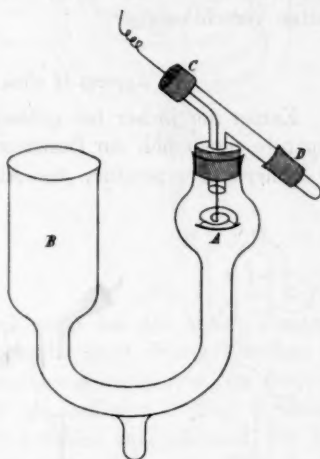


Fig. 3.

1) Vgl. Hittorf's Versuch der Electrolyse des K Cl zwischen Pt-Electroden. Pogg. Ann. 103. p. 34.

passiren. Entwickelten sich keine Gase, so wurde *D* verschlossen. Die andere Oeffnung *C* ist etwas erweitert; durch einen kleinen versiegelten Kork geht die Electrode luftdicht hindurch. So konnte ohne Schwierigkeit sowohl eine Platin-, als auch eine andere Metallelektrode eingesetzt werden. Die bei der Electrolyse entstehenden specifisch leichteren Säuren gelangten nur langsam aus der sackförmigen Erweiterung des Schenkels *A*, in welchen die Electrode hineinragt, nach dem Schenkel *B*. Einer Vermischung durch die übrigen Gläschen hindurch bis zur Kathode ist dadurch nach Möglichkeit vorgebeugt. Bei einigen Versuchen wurde auch noch in den Schenkel *B* ein gut passender, mit einem Diaphragma versehener Glasring eingelegt. Es war dafür Sorge getragen dass der Apparat während der Versuche keinerlei Erschütterungen erlitt. Die Gläschen wurden gewöhnlich aus später zu erwähnenden Gründen<sup>1)</sup> nicht, wie es Hittorf that, durch Membranen aus Rinderdarm, sondern durch 2 mm dicke Thonplatten verschlossen.

#### Apparat II ohne Membranen.

Keiner der bisher bei grösseren Versuchsreihen benutzten Apparate eignet sich zur Bestimmung der Ueberführungszahlen bei höherer Temperatur, vor Allem in der Nähe des Siede-



Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

punktes des Wassers. Brauchbar erwies sich nur eine Form ohne Membranen, die gestattete, die Lösungen noch heiss in

<sup>1)</sup> Vgl. Versuche über den Einfluss der Membranen p. 53.

mehrere Portionen zu trennen. Versuche mit dem Apparat von Nernst und Löff ergaben unter den vorhandenen Versuchsbedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur keine befriedigenden Resultate.

Die Figuren 4—7 geben eine Ansicht des für alle Salze (Schwermetall- und Alkalimetallsalze) und bei jeder Temperatur brauchbaren Apparates. Fig. 4 stellt den aus Glas gefertigten Haupttheil des Apparates dar, Fig. 5 die Kathode, Fig. 6 die Anode, Fig. 7 den zusammengesetzten Apparat, der in eine mit Wasser angefüllte Glocke eingesetzt ist.

Das Glasrohr (Fig. 4) hat die Form einer steil ansteigenden Spirale, die keine volle Windung macht und an welche sich bei *C* das U-Rohr (*B A*) anschliesst. Dasselbe ist bestimmt zur Aufnahme der Kathodenflüssigkeit. Die Electrode (Fig. 5) reicht etwa bis in die Mitte der mit Flüssigkeit ganz angefüllten Kugel *A* (Fig. 4). Entwickeln sich Gase, so treten dieselben durch das offene Ende des T-Rohres aus. Dasselbe muss

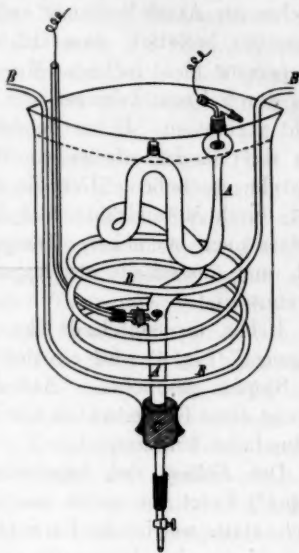


Fig. 7.

ziemlich weit sein, damit sich nicht bei der hohen Temperatur, welcher der Apparat ausgesetzt wird, Wasserbläschen ansammeln, die den Gasen den Ausweg versperren, da sonst die Flüssigkeit im U-Rohr durch die Oeffnung *C* (Fig. 4) herausgepresst werden kann. In *C* befindet sich während der Versuche ein Gummistopfen mit enger Bohrung. Der etwaige Fehler in Folge der abdunstenden Flüssigkeit durch die eine Oeffnung des T-Ansatzes ist, wie einige Versuche lehrten, unbedeutend: vorgeschaltete Chlorcalciumröhren erfuhren nur geringfügige Gewichtsvermehrungen. Grössere Wasserblasen, die sich etwa in dem oberen Teil des T-Rohres ansammeln,

werden durch die schräge Lage desselben gezwungen, wieder in den Apparat zurückzutropfen.

In den Ansatz *E* wird ein gut schliessender Stopfen eingedreht durch welchen ein Glasrohr mit einem eingeschmolzenen  $\frac{1}{2}$ —1 mm starken Pt-Draht geführt wird (Fig. 6). An das eine Ende des letzteren wird eine Spirale von sehr biegsamen Cadmiumdraht oder irgend einem anderen Metall, welches als Anode<sup>1)</sup> dienen soll, durch mehrfache Verwickelungen so befestigt, dass sich der Contact auch bei höherer Temperatur nicht lockert. Mit dem anderen Ende wird ebenfalls durch Umwickelungen der den Strom zuleitende Kupferdraht verbunden. Ueber denselben wird behufs Isolirung von dem die Glocke erfüllenden Wasser (Fig. 7) ein gebogenes Glasrohr geschoben. Der die Anode führende Gummistopfen wird durch Metalldrähte fest in den Ansatz hineingedrückt, so dass auch bei höherer Temperatur die Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb des Apparates vollkommen voneinander getrennt sind.

Ueber die am Ende des Spiralrohres befindliche Verjüngung *F* (Fig. 4) wird ein den Hals der Glocke verschliessender Stopfen geschoben. Auf das herausragende Ende wird mittelst eines Gummischlauches der mit etwas Fett eingeriebene Abflusshahn befestigt.

Die *Füllung* des Apparates mit den ausgekochten Lösungen<sup>2)</sup> findet von unten aus einer grösseren Aufbewahrungsf Flasche statt, welche die Form einer Spritzflasche besass, deren Ausflussrohr aber heberartig nach unten gebogen war. Durch Schliessen eines Quetschhahnes wurde das Auslaufen der Flüssigkeit nach dem Anblasen des Hebers verhindert. Wird

1) In dem am häufigsten benutzten Apparate von etwa 85 ccm Inhalt sind die Electroden etwa 37 cm voneinander entfernt.

2) Bei den Versuchen mit Kupfersulfat über den Einfluss des Electrodenmaterials auf die Ueberführung wurde reines kryst. Kupfersulfat benutzt, welches zweimal aus siedender concentrirter Lösung durch schnelles Abkühlen umkrystallisirt wurde. Das Salz fiel in ganz kleinen Krystallen aus. Bei einem anderen Teile der Versuche wurde krystallisiertes Kupfersulfat ohne weiteres Umkrystallisiren verwendet.  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ , wurden in reinem Zustande von Kahlbaum bezogen. Chlorcalcium wurde in zwei Sorten untersucht: als wasserfreies Salz und als krystallisirtes ( $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ).



der letztere mit dem Abflusshahn des Apparates verbunden und der Quetschhahn geöffnet, so steigt die Flüssigkeit alsbald in das Glasrohr des Apparates.

Nach der Füllung desselben wird in die Glocke eine Messingschlange *B* (Fig. 7) mit mehreren Windungen eingesetzt. Durch dieselbe kann nach Belieben kaltes Wasser oder Dampf von Wasser resp. Alkohol strömen. Soll dem Apparat eine *constante* hohe Temperatur in der Nähe des Siedepunktes des Wassers erteilt werden, so wird in einem 3 l Kolben Wasser durch einen 4-Brenner in starkem Sieden längere Zeit erhalten, sodass der Dampf erst die unteren, dann die oberen Windungen der Schlange passirt. Dann wird erst die Glocke mit fast siedendem Wasser gefüllt, bis nur noch ein kleiner Theil des Rohres an der Oeffnung *C* herausragt. Zur Verhinderung der Verdunstung und des Wärmeverlustes durch Strahlung wird auf die Oberfläche des Wassers etwas geschmolzenes Paraffin gegossen. Es gelingt so schon nach einer halben Stunde das Temperaturgleichgewicht bei einer Temperatur von 95—97° herzustellen, welche nur noch um Bruchtheile eines Grades ohne Anwendung eines mechanischen Rührwerkes schwankt. Der Temperaturunterschied unterhalb der Paraffinschicht und in der Nähe des Bodens der Glocke beträgt höchstens 1°. Doch hat selbst eine grössere Zunahme der Temperatur<sup>1)</sup> keinen Einfluss auf die Vermischung der Polflüssigkeiten. Verwendet man Alkoholdampf (aus 90 procentigen Alkohol entwickelt) zum Erhitzen, so wird nur eine Temperatur von etwa 75° erzielt.

Auch bei den Versuchen bei Zimmertemperatur musste der Apparat gekühlt werden. Da die Stromintensität, um die Versuche nicht zu lange andauern zu lassen, nicht so klein, wie bei Nernst (etwa  $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{100}$  Amp.) gewählt werden durfte, so konnten durch den grossen Widerstand des Apparates (bis zu 5000 Ohm) an den verengten Stellen leicht starke Temperaturerhöhungen eintreten. Um dieselben zu beseitigen, wird die Glocke mit Wasserleitungswasser gefüllt und ein Strom desselben durchfliesst erst die oberen, dann die unteren Windungen der Messingschlange.

1) Absichtlich wurde dieselbe um 20° während eines Versuches (Vers. I mit Ag NO<sub>3</sub> S. 65) erhöht.

Als *Stromquelle* dienten Batterien von 8—30 Leclanché-Elementen. Grössere Spannungen resp. Stromstärken liessen sich erhalten, indem man den Strom der Anschlussstelle des Laboratoriums an die Kabel der Berliner Electricitätswerke entnahm. Dieser Maschinenstrom war von sehr constanter Spannung (= 108 Volt)<sup>1)</sup>.

Durch die Anwendung des U-Rohres *AB* (Fig. 4) war dem Fehler vorgebeugt, welchen das schnelle Wachsthum der *Dendriten* bewirken konnte, in welcher Form sich die Metalle Pb, Cd, Ag in den verdünnten Lösungen auf die Kathode niederschlugen. Benutzte man die von Nernst construirten Apparate, so hatten sich nach wenigen Stunden, sobald mehr als 80 mg Silber im Voltameter abgeschieden waren, durch das Wachsen der Metallbäume die Electroden um  $\frac{1}{3}$  ihrer Entfernung genähert und man konnte keine Theilung der Lösung bewirken, ohne dass nicht schon die mittelsten Schichten eine kleine Veränderung gezeigt hätten. In dem U-Rohr vermögen die Metallbäume, die nach Kohlrausch<sup>2)</sup> aus Stäbchen von etwa 0,01 mm Durchmesser bestehen, wegen ihrer Schwere von selbst herabzufallen. Dadurch tritt keine Erschütterung der gesammten Flüssigkeit ein. Vor Allem bei höherer Temperatur fallen die Metalltheilchen alle 10—20 Secunden ab und ihr Gewicht beträgt nur Bruchtheile eines mg. Ja man kann sogar durch Hin- und Herdrehen der Kathode während des Versuches eine Trennung etwa zu weit in die Flüssigkeit hineinwachsender Dendriten von der Electrode herbeiführen, ohne durch diesen Eingriff störende Strömungen in der Lösung hervorzurufen. Versuche, das Ansetzen der Metallbäume zu unterdrücken, gelangen nicht, Schwierigkeiten, welche Lenz zwangen als Kathode bei der Electrolyse von Jodcadmium Quecksilber zu nehmen, damit sich Cadmiumamalgam bilden konnte. Indem man aber den S. 37 (Fig. 1) beschriebenen Pt-Napf mit glattem Boden zur Kathode verwendet, kann man es erreichen, dass die Metalle um den Rand in Form eines Kranzes herumwachsen und nicht sogleich an irgend einer

1) Bei seiner Anwendung steigerte sich durch den grossen Widerstand in dem Apparat I, welchen die Anwendung der Thonplatten verursachte, die Temperatur während eines Versuches von 20° auf 40°.

2) Wied. Ann. 26. p. 212.

Unebenheit in langen Fasern anschliessen. Der Silberbaum lässt sich, wenn man eine ebene Spirale aus blanken, dicken Silberdraht, senkrecht gegen die Stromlinien gestellt, benutzt, auch längere Zeit (bei einem Versuch 210 Minuten lang) zurückhalten.

Um den Apparat gegen *Störungen von aussen* durch Erschütterungen zu schützen, wird die von einigen Lagen Filz umgebene Glocke auf einen Dreifuss gesetzt, der seinerseits auf einem Wandconsol steht. Um den oberen Theil der Glocke gehen Schnüre, mit Hülfe deren dieselbe an ein auf jenem Consol ruhendes Stativ so gehängt werden kann, dass die Schnüre gespannt und gleichzeitig die Glocke auf dem Filz fest aufliegt.

*Controlle dafür, dass keine Vermischung der verschieden concentrirten Schichten eingetreten ist:* Sobald der Strom eine grössere Menge Salz zersetzt hat, zeigt sich die concentrirtere Lösung durch ihr grösseres Lichtbrechungsvermögen scharf von den mittleren Schichten getrennt. Auch kann man selbst bei schwachen Strömen das Heruntersinken der dichteren Schichten als Schlieren in der Flüssigkeit beobachten. Ist das Anion gefärbt, wie Jod, so lässt sich ein Maassstab für die Vermischung an der eintretenden Färbung der Lösung finden, wenn Jod frei werden kann. Bei Versuchen in höherer Temperatur gibt die Wolke von Cadmiumhydroxyd, welche über der Anode lagert, den Maassstab ab; dieselbe bildet sich wahrscheinlich dadurch, dass die stark erhitzte Salzlösung die Cadmiumanode etwas angreift.<sup>1)</sup> Ist der Versuch gut verlaufen, so darf sich nach dem Ablassen der einzelnen Portionen in den mittleren Schichten kein Niederschlag zeigen. Am sichersten aber zur Controlle eingetretener Mischung erwies sich die Methode, welche Nernst<sup>2)</sup> benutzt hatte, um die Wägung der kleinen Menge des im Voltameter ausgeschiedenen Silber sprühen zu können, indem er von einem in dem Stromkreis eingeschalteten Widerstandskasten eine Abzweigung mit Galvanometer und einem Clarkelement als Etalon herstellte. Da

1) Diese Erscheinung trat auch bei Zimmertemperatur ein, wenn eine zu kleine Cadmiumspirale verwendet wurde.

2) Z. Phys. Ch. 2. p. 952. F. Kohlrausch, Prakt. Physik 6. Aufl. p. 254.

man die Aenderung der Stromintensität im Hauptkreise, welche bei dem grossen Widerstande der Apparate fast nur abhängt von den Vorgängen in denselben, durch diese Methode in jedem Momente bestimmen kann, so lässt sich durch die Grösse der Aenderung mit der Zeit schätzen, wie weit die an den Polen entstehenden Substanzen mit ihrer von der Salzlösung verschiedenen Leitfähigkeit sich in die Flüssigkeit verbreitet haben.

#### B. Bestimmung der durch den Strom übergeführten Substanzmenge.

*Theilung der Flüssigkeiten bei Anwendung des Apparates ohne Membranen:* Die Flüssigkeitssäule wird in 4 Theile zerlegt und jeder einzeln analysirt, wie es auch Nernst anfangs that, während sich Hittorf bei seinen umfangreichen Untersuchungen darauf beschränkte, nur eine Polflüssigkeit zu analysiren. 3 Theile der Flüssigkeit ( $\frac{2}{3}$  der gesammten Menge) lässt man durch den 1 mm weiten Glashahn (Fig. 7) in darunter gestellte Wägegläschen abfliessen. Zuerst wird die concentrirte Schicht, welche die Anode bespült hatte, sodann ohne den Hahn zu schliessen, die beiden mittleren Schichten welche zusammen etwa  $\frac{1}{3}$  der Flüssigkeitsmasse ausmachen, aufgefangen. Die letzteren müssen unveränderten Gehalt zeigen. Da vor dem Abfliessen das T-Rohr der Kathode durch einen Glasstöpsel verschlossen wird, während die Oeffnung C offen bleibt (Fig. 4), so theilt sich die Flüssigkeit an der oberen Kuppe des U-Rohres (BA), und in dem Apparat bleibt die alkalische oder sonst wie veränderte Kathodenlösung<sup>1)</sup> zurück, ohne in Berührung mit den anderen Schichten zu kommen. Ist der Apparat auf höhere Temperatur erhitzt, so kann man die Lösung ruhig sich abkühlen lassen, dann durch Neigung der Glocke die Flüssigkeit aus dem U-Rohr in das Spiralrohr bringen, abfliessen lassen und gesondert auffangen. Natürlich muss auch das Gewicht des kleinen im Apparat nun noch zurückgebliebenen Flüssigkeitsrestes (etwa 1 g), welcher das gesammte in das T-Rohr und die Stopfen hineindestillirte

1) In den Versuchsergebnissen ist dieselbe mit IV (III) bezeichnet, die Anodenlösung mit I, die mittleren Schichten mit II u. III (II).

Wasser enthält, ermittelt werden. Es wird der Hahn mit dem Gummischlauch von *P* (Fig. 4, 7) mit Vorsicht abgezogen, der Apparat aus der Glocke herausgenommen, der Hahn wieder angebracht und der Apparat, nachdem der kupferne Zuleitungsdraht, die Glasröhre und Schnüre entfernt sind, durch Benzol von dem ihm anhängenden Paraffin gereinigt, getrocknet und gewogen. Da auch vor dem Versuch eine Wägung des Apparates vorgenommen war, so ist die zurückgebliebene Menge aus der Differenz der Gewichte gegeben.

*Wägung der Lösungen:* Bei Bestimmung des Gewichtes der zu untersuchenden Menge Flüssigkeit, war nur eine Genauigkeit von mehreren mg erforderlich. Die Lösungen wurden in Wägegläschen aufgefangen, welche mit eingeschliffenen und etwas eingefetteten Stöpseln versehen waren. Bei den Versuchen in höherer Temperatur wurde wegen der stark erhitzt in die Gefässe einfließenden Lösungen das Wägeglas so schnell wie möglich geschlossen und durch Einsetzen in Aether gekühlt.

*Titrirung der Lösungen:* Die Analysen wurden bei Silbernitrat-, Chlorid- resp. Jodidlösungen nach der Volhard'schen Methode<sup>1)</sup> ausgeführt. Aus den Lösungen der Chloride (Jodide) wurde nach Ansäuerung mit reiner Salpetersäure mit einem geringen Ueberschuss einer  $\frac{1}{20}$  oder  $\frac{1}{50}$  normalen Silbernitratlösung das Chlor (Jod) als Chlor-(Jod-)silber gefällt. Nachdem der Niederschlag sich im Dunkeln abgesetzt hatte, filtrirte man mittelst einer Wasserstrahlpumpe durch mehrere Lagen Filtrirpapier, welche auf eine durchlöchernte Porzellanplatte aufgelegt waren.<sup>2)</sup> Der im Filtrat enthaltene Ueberschuss von Silbernitrat wurde mittelst einer Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalt zurücktitrirt. Der Farbenumschlag wurde mehrmals, zuletzt immer am folgenden Tage beobachtet, nachdem die Bechergläser an einer dunklen Stelle des Zimmers gestanden, bis sich das Rhodansilber abgesetzt hatte. Die Bestimmungen lieferten für alkoholische Lösungen ebenso genaue Resultate, wie für wässrige.

1) Z. analyt. Chemie 17, p. 482. Lieb. Ann. 190, p. 1.

2) Bei jeder folgenden Analyse wurde immer dasselbe im Dunkeln aufbewahrte Filter benutzt und daher zuletzt durch eine dicke Schicht Chlorsilber filtrirt, welche selbst eben gefälltes Chlorsilber vollständig zurückhielt; vgl. Stas, Atomgewichtsbestimmungen.

**Büretten:** Auf die Behandlung und das Ablassen der calibrirten Büretten wurde die grösste Sorgfalt verwendet. Die Büretten waren in  $\frac{1}{10}$  ccm getheilt und fassten 100 ccm. Da dieselben öfters mit einem Gemisch concentrirter Schwefel- und Salpetersäure, vielfachem Nachspülen mit Wasser und Alkohol, und Trocknen durch einen heissen Luftstrom gereinigt wurden, so war die Tropfenbildung an den Wandungen beim Abfliessen vermieden, so dass der Inhalt der Büretten sich nicht mit der Zeit änderte. Zur Controlle wurde von Zeit zu Zeit das Gewicht von etwa 100 ccm ermittelt.

**Kupferbestimmung:** Das Kupfer in Kupfersulfatlösungen wurde auf electrolytischem Wege bestimmt. Es setzte sich bei Anwendung einer Stromstärke von höchstens  $\frac{1}{20}$  Amp. in schön roter, metallisch glänzender Form an die Wandungen der Platingefässe<sup>1)</sup> an. Nach vollständiger Ausfällung des Cu wurde durch Auswaschen während des Stromdurchganges, Nachspülen mit absolutem Alkohol und sofortiges Trocknen in einem auf 80° erhitzten Trockenschrank die Bildung von Flecken oxydirten Kupfers vermieden.

#### C. Bestimmung der durch den Strom ausgeschiedenen Substanzmenge.

Die Bestimmung des der zersetzten Menge äquivalenten Gewichtes metallischen Silbers im Silbervoltmeter musste wegen seiner geringen Menge mit grosser Genauigkeit erfolgen. Es wurden daher die Unterabtheilungen eines mg nach der Schwingungsmethode<sup>2)</sup> bestimmt. Der mittlere Fehler einer Wägung durfte nicht mehr als  $\frac{1}{30}$  mg betragen. Dass für die Fehler der einzelnen Gewichtsstücke eine Corrections-tabelle aufgestellt war, braucht kaum hervorgehoben zu werden. Der absolute Fehler des 50 g-Stückes war ermittelt worden durch Vergleich mit einem Gewicht der kaiserlichen Normal-aichungscommission.

1) Die genauesten Resultate giebt ein Platinconus, der an der Seite mehrfach aufgeschlitzt ist, wie ihn Luckow für die Mannsfelder Hütten beschrieben hat.

2) Auch bei der Lösung des Cu, sowie bei Feststellung des Titors der Normallösungen durch abgewogene Mengen reinen Silbers oder erhitzten NaCl wurde dies Verfahren eingeschlagen. F. Kohlrausch, pr. Physik (6) S. 23.



Das Silber scheidet sich bei geringer Stromstärke und bei Zusatz von etwas Silberacetat<sup>1)</sup> zu der 15—20 proc. Silbernitratlösung cohärent ab. Zum Schutz vor von der Anode herabfallenden Silber- oder Silbersuperoxydtheilchen war ein Glasnäpfchen mit 2 Stielen in den Tiegel eingehängt. Das Silber wurde durch Dekantation mittelst heissen Wassers gewaschen.<sup>2)</sup>

Es lässt sich das Gewicht des niedergeschlagenen Silbers auch berechnen, wenn man mit Nernst<sup>3)</sup> ein Clarkelement im Nebenschluss in den Stromkreis einschaltet und das Stromintegral durch die Ausschläge des Galvanometers und die im Abzweigungsreostaten eingeschalteten Widerstände misst. Das Clarkelement wurde nach den Vorschriften<sup>4)</sup> von Wright und Thompson hergestellt.

#### D. Berechnung der Ueberführungszahl.

Die Versuche wurden in der von Hittorf angegebenen Weise berechnet in Bezug auf das gleiche Gewicht und nicht auf das gleiche Volumen Lösungsmittel vor und nach der Electrolyse; was schon aus äusserlichen Gründen bequemer ist, da die Bestimmung des specifischen Gewichtes unnöthig ist. Zwar haben Wiedemann, Weiske, Lenz immer mit dem gleichen Volumen des Lösungsmittels gerechnet. Doch ist nach den Ausführungen Hittorfs<sup>5)</sup> dies Verfahren irrational; weil ja die Menge des Lösungsmittels in dem constanten Volumen durch den Transport der Ionen und die metallische Ausscheidung an den Polen geändert wird. Der Fehler übersteigt für verdünnte Lösungen, sobald keine anderen Substanzen durch die Electrolyse in Lösung gelangen, nicht die Fehler der Analyse.

Sei  $A$  das Gewicht der Portion I oder IV (vgl. S. 44—45),  
 $B$  das Gewicht des beispielsweise durch Titration gefundenen,

1) Lord Ragleigh. Phil. Transact. 1882, 2. p. 428.

2) Vgl. Köpsel, Wied. Ann. 26. p. 476.

3) Vgl. p. 43.

4) Wright u. Thompson, Phil. Mag. (5) 16. p. 25. cf. Bericht der Commission des „Board of trade“: Brit. Assoc. 1891; lum. électr. 41. p. 556, 616.

5) Pogg. Ann. 98. p. 5.



darin enthaltenen Chlores;  $1/\nu$  die Zahl, welche den Gehalt an Chlor in dem in Lösung befindlichen festen, wasserfreien Salz angiebt,  $P$  der procentige Gehalt der Lösung vor der Electrolyse: so ergibt sich das Gewicht des vor der Electrolyse in dem gleichen Gewicht Flüssigkeit ( $A$ ) enthaltenen Chlores:

$$D = (A - B\nu) \frac{P}{100 - P\nu}$$

In den folgenden Tabellen bedeutet:

- Spalte I: Die Nummer des Versuches.
- „ II: Die mittlere Temperatur, welche während des Versuches im Apt. vorhanden war.
- „ III: Die Spannung (resp. Stromstärke), welche an den Electroden herrschte.
- „ IV: Die Zeitdauer der Electrolyse in Minuten.
- „ V: Die g Lösung, welche analysirt wurden (=  $A$  der Formel).
- „ VI: Den Gehalt an Cu, Cl., in g (=  $B$  der Formel), indem für die Versuche zwischen Pt-Electroden das Metall zugerechnet wurde, welches nach dem electrochemischen Aequivalent hätte in Lösung gehen müssen, wenn die Electrode aus dem Metall des in Lösung befindlichen Salzes bestanden hätte.<sup>1)</sup>
- „ VIa: Den Procentgehalt an Cu, Cl... (derselbe fehlt in einigen Tabellen).
- „ VII: Den Gehalt an Cu, Cl... in g, welcher in der gleichen Menge Wasser vor der Electrolyse gelöst war (=  $D$  der Formel).
- „ VIII: Die Differenz:  $B - D$ , die Aenderung der Concentration durch die Ueberführung.
- „ IX: Das durch den Strom abgeschiedene Cu, Cl... (äquivalent dem Silber im Voltameter).
- „ X: Die hieraus folgende Ueberführungszahl des Cu, Cl...:  $n_{Cu}, n_{Cl}$ .

Berechnet man  $D$  auch für die Portionen II und III, so sollte die Differenz:  $B - D$  (Spalte VIII) = Null sein. Die

1) Entwickelte Gase: H, O wurden immer aus dem Aequivalent des Silbers im Voltameter berechnet und zu dem gefundenen Gewicht der Lösung addirt.

Größenordnung der Abweichungen ist ein Maass der Mischung der mittleren Schichten und des Vertrauens, das man den Versuchsergebnissen schenken kann. Zur Berechnung von „ $n$ “ nimmt man aus den für die Kathode und Anode ermittelten absoluten Differenzen ( $B - D$ ) das Mittel, indem je nach dem Vorzeichen die Differenzen für die II. und III. Lösung zu den für die I. oder IV. Lösung gefundenen Werthen addirt werden. Die erhaltene Zahl dividirt man dann durch das Gewicht der niedergeschlagenen Cl, Cu... Menge (Spalte IX).

*Controllirung der Versuchsdaten durch einander:* Die Ergebnisse der directen Analysen der ursprünglichen Flüssigkeit finden sich angegeben unter der Rubrik: Analyse. Diese Zahlen müssen innerhalb der Fehlergrenzen identisch sein mit denen, welche sich ergeben, wenn man den gesammten Gehalt z. B. an Chlor der 4 analysirten Portionen addirt und den Procentgehalt daraus ermittelt ( $= P$ ). Auch die mittleren Schichten müssen in dem Maasse, wie sie unverändert geblieben sind, einen  $P$  nahe kommenden Werth ergeben. Da der Werth  $D$  für alle Lösungen berechnet wird, so muss auch die Summe der  $D =$  der Summe der  $B$  in gr Chlor sein, weil ja kein Chlor verschwunden sein kann und sich durch den Versuch nur die Vertheilung des Gehaltes geändert hat.

*Genauigkeitsgrenze in der Bestimmung der „ $n$ “:* Die Zahlen, die man für die Ueberführung gewinnt, zeigen, wenn man mit Vorsicht arbeitet, bei sehr verdünnten Lösungen und sehr geringen Mengen abgeschiedenen Silbers (nicht über 0,1 gr) eine Uebereinstimmung von etwa 1—2 Einheiten der zweiten Decimale. Auch Hittorf konnte bei den Versuchen mit Chlorkalium, welche er als Normale hinstellte<sup>1)</sup>, nicht mehr erreichen, trotzdem zum Theil bedeutende Quantitäten (1, ja fast 2 gr) Silber abgeschieden wurden.

1) Hittorf, Pogg. Ann. 103. p. 34; fernere Versuche: siehe Pogg. Ann. 103. p. 39 (Kathodenlösung untersucht); Pogg. Ann. 98. p. 27; 103. p. 34, 35 (Anodenlösung untersucht).

## Versuchs-Ergebnisse.

I. Theil: Versuche über den Einfluss des Materials der Electroden mit  $\text{CuSO}_4$ .

## A.: Versuche im Apparat I: mit Thonplatten.

Nr.	$t^\circ$	Volt	min.	g. Lös.	B g	D g	B - D	Cu abges.	Überf. $n_{\text{Cu}}$
a) Versuche mit Anode aus Cu.									
I	21°	35	140 m	59,64	0,4748	0,4337	0,0411 g	0,0629 g	$n = 0,347$
II	20°	21	255 m	65,87	0,5136	0,4792	0,0344 „	0,0553 „	$= 0,378$
b) Versuche mit Anode aus Pt									
III	23°	10	455 m	60,92	0,4786	0,4432	0,0354 g	0,0552 g	0,358
IV	20°	30	150 „	61,91	0,4804	0,4505	0,0299 „	0,0446 „	0,331
V	23°	42	100 „	64,19	0,5003	0,4670	0,0333 „	0,0509 „	$n = 0,345$
VI	30°	108	51 „	57,74	0,5571	0,4195	+ 0,0609 „	0,0954 „	0,360
Gläschen IV.			51 „	58,12	0,3635	0,4245	- 0,0610 „		

## B. Controllversuche im Apparat II: ohne Diaphragmen.

Nr.	$t^{\circ}$	Volt	min.	g <sup>t</sup> Lös.	B g	Proc.- Geh.	D g	B - D	Cu abges.	$n_{\text{Cu}}$
VII	16°	35	248 m	34,99	0,2858	0,780	0,2544	+ 0,0314	0,0505 g	$n = 0,366$
				14,19	0,1041	0,734	0,1034	+ 0,0007		
				3,02	0,0219	0,726	0,0220	- 0,0001		
				32,76	0,2078	0,622	0,2393	- 0,0320		
				Summe				84,96		
VIII <sup>1)</sup>	19°	21	390 m	33,01	0,2778	0,842	0,2414	+ 0,0365	0,0576 g	$n = 0,360$
				14,24	0,1048	0,736	0,1044	+ 0,0004		
				10,02	0,0732	0,730	0,0733	- 0,0001		
				35,60	0,2233	0,627	0,2601	- 0,0368		
				Summe				92,87		

In den Versuchen I, III, VI war ein Glasring mit Membran in den Schenkel B des U-Rohres (Fig. 3) hineingelegt.

In Versuch VI wurde auch das oberste Gläschen (Nr. IV), welches die Kathode enthielt, untersucht auf den Gehalt an Cu. Die Differenz  $B - D$  ist hier negativ und ebenso gross, wie die des untersten Gläschens, ein Beweis dafür, dass keine Vermischung stattgefunden hat.

1) Für alle Versuche wurde dieselbe Lösung benutzt mit Ausnahme des Versuchs VIII.

Die Analysen der ursprünglichen Substanz ergaben:

Analysirt g	g Cu gefunden	also Proc.-Cu in Lösung
67,305	0,48989	0,7279
57,958	0,42190	0,7280
59,719	0,48462	0,7285
52,201	0,37930	0,7266

Die Analysen des Inhalts des zweiten Gläschens (des unmittelbar auf dem U-Rohr, Fig. 3, sitzenden: Apparat I), der unverändert geblieben sein musste, ergaben:

Analysirt g	gefunden Cu	Proc.-Gehalt Cu
51,110	0,37138	0,7268
50,185	0,36562	0,7285
55,368	0,40179	0,7254
58,737	0,42789	0,7285
56,313	0,40576	0,7255
76,960	0,55708	0,7238

Die geringen Abweichungen von den obigen Zahlen rühren von den Störungen her, welche der wechselnde Gehalt der Thonplatten an Lösung verursachte. Dieselben saugen nämlich eine gewisse Menge Flüssigkeit (ungefähr 0,2 g) in ihre Poren auf.<sup>1)</sup> Diesen Uebelstand suchte man dadurch zu umgehen, dass die Gläser, nachdem ihr Inhalt sorgfältig behufs der Analyse in ein Becherglas entleert war, mit Säure ausgewaschen, und mit destillirtem Wasser ausgekocht wurden. Für jeden Versuch mussten daher die Thonplatten von neuem mit Siegellack eingekittet werden.

Zur Berechnung der Versuche wurde als Procentgehalt der Lösung im Mittel  $P = 0,728$  angenommen.

Die Untersuchung wurde mit Kupfersulfat am eingehendsten vorgenommen, weil sich mit demselben am bequemsten und genauesten arbeiten lässt. Ausserdem sind im Sinne Hittorfs Versuche mit Kupfersulfat zwischen Pt-Electroden am entscheidensten für den Hauptsatz Hittorfs, dass es bei

1) Wegen dieses (?) schwer zu eliminirenden Fehlers hat Hittorf die Thonplatten nur höchst selten zur Trennung der Lösungen in seinen Gläsern verwendet, z. B. bei der Electrolyse des  $\text{KNO}_3$  oder des  $\text{KCN}$ , Kuschel benutzte die Thonplatten, welche ja ausserdem einen grossen Widerstand besitzen, nur bei Untersuchung der Alkalihydrate.

der Bestimmung der Ueberführungszahlen nicht auf die Vorgänge an den Polen, sondern nur darauf ankommt, dass die Mittelschichten der Lösung unverändert bleiben.<sup>1)</sup> Hittorf räumt ein<sup>2)</sup>, dass für seinen Grundsatz die experimentellen Belege nicht vollgiltig beweisend sind. Er hatte aber geglaubt, weil sein Satz sich logisch ohne weiteres aus der Faraday'schen Auffassung der Electrolyse<sup>3)</sup> und seiner Deutung der Ueberführung<sup>1)</sup> ergibt, auf einen directen Beweis verzichten zu können.

Bei der Electrolyse des Kupfersulfates zwischen Pt-Electroden treten starke Polarisationserscheinungen auf, während sich bei der Electrolyse zwischen Cu-Electroden fast jede Spur von Polarisation vermeiden lässt. Electrolysiert man Lösungen von Alkalimetallsalzen, so tritt in Folge der secundären Wasserzersetzung stets an der Kathode Wasserstoffpolarisation auf, mag man nun die entstehenden Alkalihydrate mit Salzsäure neutralisiren oder nicht.

Die Zahlen für die Ueberführung schwanken, gleichgiltig ob Pt- oder Cu-Electroden, ob hoch oder niedrig gespannte Ströme in Anwendung kamen, in den Versuchen I—VI sämmtlich um einen Mittelwerth, welcher dem der Versuche VII und VIII sehr nahe kommt. Dieser Werth ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit denen, welche die anderen Beobachter finden, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Proc.-Gehalt d. Lösung an Kupfer	$n_{Cu}$ gefunden von		
	Hittorf	Kirmis	Bein
1,0	0,356	0,345	{ 0,353 (Apparat I) 0,362 ( " II)
0,7			
0,5	0,349	0,359	
0,3	0,362		

1) Vgl. p. 52.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 103. p. 31.

3) Faraday, Exp. Researches § 556: Die Pole sind blos die Oberfläche oder die Thüren, durch welche die Electricität zu der zersetzenden Substanz ein- oder austritt. Sie begrenzen die Ausdehnung jener Substanz in dem Laufe des electrischen Stromes, sind die Enden derselben in dieser Richtung und deshalb gehen die Elemente bis dahin und nicht weiter."

Welches also auch immer die Spannung an den Electroden sei und wie auch immer die Versuchsanordnung gewählt sein möge: man findet, wenn die mittleren Schichten unverändert bleiben, dieselben Ueberführungszahlen.

Weitere Bestätigungen für diesen Satz liefern Versuche, die mit anderen Metallsalzen angestellt wurden: mit  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ , und auch mit  $\text{CaCl}_2$ . Dieselben werden zusammen mit den übrigen Versuchen in dem III. Theil der Versuchsergebnisse besprochen werden.

## II. Theil. Versuche über den Einfluss der Membranen.

Die eben angeführten Versuche mit Kupfersulfatlösungen, in denen Thonplatten zur Trennung der verschiedenen Theile der Lösung verwendet wurden, zeigen vollkommene Uebereinstimmung mit denen, welche ohne Membranen ausgeführt sind. In der folgenden Tabelle sind die Resultate derjenigen Versuche niedergelegt, welche angestellt worden sind in Gläsern (Apt I), deren Boden durch Häute aus feiner Fischblase verschlossen wurde.

Nr.	$t^\circ$	Volt	min.	g Lös.	B g	D g	B—D	Cu abges.	$n_{\text{Cu}}$
a) Versuche mit Anode aus Cu.									
I	16°	21	210 m	59,33	0,4931	0,4500	0,0431 g	0,0546 g	0,212
II	17°	10	140 „	68,89	0,5664	0,5227	0,0437 „	0,0558 „	0,216
III	19°	21	230 „	69,27	0,6705	0,5271	0,1434 „	0,1757 „	$n =$
	(Gläsern II)			60,61	0,4625	0,4605	0,0020 „		
IV	22°	5	110 „	67,81	0,5586	0,5146	0,0390 „	0,0515 „	0,225
V	22°	21	115 „	70,52	0,5892	0,5157	0,0747 „	0,0920 „	0,201
b) Versuche mit Anode aus Pt.									
VI	19°	21	285 m	58,30	0,5126	0,4425	0,0701 g	0,0840 g	0,166
VII	20°	21	167 „	62,41	0,5106	0,4740	0,0367 „	0,0463 „	$n = 0,209$
VIII	24°	21	178 „	60,35	0,4751	0,4340	0,0411 „	0,0541 „	0,240

Bemerkungen zu Versuch I, VI—VIII: In den Schenkel B des U-Rohres war ein Glasring eingelegt, gut passend und mit Membran versehen.

In Versuch II, III, V war statt des U-Rohres das Fig. 2 gegebene Gläsern verwendet ohne Glasring.

In Versuch IV war das Gläsern (Fig. 2) mit eingelegtem Glasring für die Anodenlösung verwendet.

Mehrere Lösungen wurden der Electrolyse unterworfen. Lösung III war dieselbe, wie die des Versuches VIII (Theil I). Die Analysen ursprünglicher Substanz ergaben:

Lös.	Analysirt g	g Cu gefunden	also Proc.-Cu in Lösung	bei Versuch
I {	25,824	0,19583	0,7595 Proc.	} Vers. I—IV, VI, VII Vers. VIII. Vers. V
II {	57,127	0,43487	0,7612 "	
III {	71,557	0,51557	0,7205 "	
			0,7353 <sup>1)</sup> , 0,7331 <sup>2)</sup> Proc.	

Die Analysen des zweiten Gläschens ergaben:

I {	60,618	0,46041	0,7595 Proc.	Vers. I
	60,226	0,45760	0,7598 "	" II
	60,605	0,46244	0,7629 "	" III
	52,704	0,39845	0,7603 "	" IV
	53,567	0,40700	0,7598 "	" VI
	49,684	0,37835	0,7612 "	" VII
	60,295	0,45813	0,7600 <sup>3)</sup> "	
II {	52,613	0,37903	0,7206 "	" VIII
III {	51,448	0,37720	0,7332 "	" V

Die Versuche sind berechnet worden für Lösung:

- I. mit  $P = 0,7600$  Proc.  
 II. "  $P = 0,7205$  "  
 III. "  $P = 0,7332$  "

Nirgends kann man eine Vermischung der sauren Lösung des U-Rohres mit der Lösung des zweiten Gläschens bemerken. Dagegen ist bei dem Versuch III, in welchem fast 0,2 g Cu. durch den Strom abgeschieden worden ist, eine, wenn auch kleine Veränderung des Inhaltes des zweiten Gläschens (+ 2mg Cu) eingetreten, wenngleich Kupfer als Anode benutzt wurde. Der Proc.-Gehalt beträgt 0,7629 statt 0,7600 Proc.

Vergleicht man die Resultate mit einander, so sieht man wiederum, dass die Anordnung der Versuche keinen Unterschied in den Ueberführungszahlen hervorruft. Wohl aber weichen die Zahlen sehr bedeutend ab von denen, welche unter Anwendung der Thonplatten gewonnen waren; statt  $n_{Cu} = 0,36$  findet man  $n_{Cu} = 0,21$  im Mittel. Der Grund ist

1) Berechnet aus dem Gewicht des in einem 1 l-Kolben aufgelösten corrigirten Gewichtes kryst.  $CuSO_4$ .

2) Dieser Werth ergibt sich Theil I, Vers. VIII.

3) Nicht berücksichtigter Versuch: Analyse des Inhaltes des U-Rohres missglückt.



vielleicht darin zu suchen, dass sich die Membran durch das Kupfersulfat chemisch verändert, wie es ihre grüne Farbe erkennen lässt.<sup>1)</sup>

Dass eine Einwirkung von Metallsalzen auf Membranen thierischen und pflanzlichen Ursprunges stattfindet, ist bekannt.

### III. Theil. Versuche über den Einfluss der Temperatur.

#### A. Versuche bei niedriger Temperatur.

##### I. Chlorkalium.

Nr.	t°	Volt	min	g Lös.	B	Proc.-Geh.	D	B - D	Cl abges.	n <sub>Cl</sub>
I	18°	7	182	67,76	0,2839	0,419	0,2531	0,0308 g	0,0618 g	0,499
II	19°	7	125	65,09	0,2699	0,415	0,2433	0,0266 „	0,0541 „	0,492

Die Versuche wurden im Apparat I ausgeführt, die Gläser waren durch Fischblasenmembranen geschlossen. In Versuch I war die Kathodenlösung alkalisch, in Versuch II sauer (verdünnte HCl-Lösung).

#### Analysen:

ermittelt durch:	Proc.-Cl erhalten:
Die in 1 l gelöste KCl-Menge in fester trockener Form . . . . .	0,3745 Proc.
Die Analyse ursprünglicher Lösung. . . . .	0,3741 „
„ „ des zweiten Hittorfschen Gläschens. {	0,3738 „
	0,3739 „

Hittorf fand  $n_{Cl} = 0,506$ . Es ist also genügende Uebereinstimmung vorhanden.

##### II. Kupfersulfat.

Die Resultate sind schon S. 50 angeführt worden, dieselben sind auch hier mit Hittorf übereinstimmend.

1) Die Poren setzen den schweren Metallionen einen grösseren Widerstand (?) als im unveränderten Zustand entgegen, sodass nur eine kleinere Zahl die Membran passiren kann. Die Eigenschaft der Membran nähert sich der einer „halbdurchlässigen“ Membran.

## III. Silbernitrat.

Nr.	$t^{\circ}$	Volt	min.	g-Lös.	B g	Proc.-Gehalt	D g	B - D	Ag abgesch.	$n_{Ag}$
I $\left\{ \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \\ \text{IV} \end{array} \right.$	13°	5	129	19,010	0,3824	2,012	0,3506	+0,0318 g	0,0607 g	0,4
				12,485	0,2310	1,850	0,2308	+0,0002 „		
				7,701	0,1418	1,841	0,1424	-0,0006 „		
				15,206	0,2506	1,648	0,2821	-0,0314 „		
				Summe	54,402	1,0059	1,849			
II $\left\{ \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \\ \text{IV} \end{array} \right.$	15°	3	300	18,192	0,3588	1,972	0,3357	+0,0231 g	0,0455 g	0,4
				9,034	0,1679	1,858	0,1670	+0,0009 „		
				9,592	0,1765	1,841	0,1774	-0,0009 „		
				18,142	0,3129	1,725	0,3361	-0,0232 „		
				Summe	54,960	1,0161	1,849			
III $\left\{ \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \\ \text{IV} \end{array} \right.$	14°	5	161	18,387	0,3794	2,063	0,3396	+0,0398 g	0,0768 g	0,4
				12,825	0,2378	1,854	0,2377	+0,0001 „		
				8,109	0,1499	1,849	0,1503	-0,0004 „		
				14,870	0,2371	1,594	0,2767	-0,0396 „		
				Summe	54,190	1,0042	1,853			

Bei diesen Versuchen wurde der von Kistiakowsky (Z. Phys. Ch. 6,105) benutzte Apparat angewendet.

Die Analysen ergeben:

analysirt ca. 24 g	gefunden Proc. Ag 1,852
„ „ 20 „	„ „ „ 1,849
„ „ 16 „	„ „ „ 1,851

Die Uebereinstimmung mit anderen Beobachtern ist eine gute:

Beobachter	gefunden $n_{Ag}$
Hittort	0,474
Kistiakowsky	0,469
Nernst (bei 26°)	0,472 (1,1 % Ag)
Bein	0,475

IV. Chlornatrium.<sup>1)</sup>

Nr.	$t^{\circ}$	Amp.	min.	g-Lös.	B g	Proc. Gehalt	D g	B - D	Cl abgesch.	$n_{Cl}$
I $\left\{ \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \\ \text{IV} \end{array} \right.$	7°	0,012	235	29,831	0,3104	1,042	0,2739	+0,0365 g	0,0610 g	$n = 0,61$
				13,140	0,1214	0,923	0,1209	+0,0005 „		
				11,900	0,1098	0,923	0,1095	+0,0003 „		
				31,081	0,2493	0,800	0,2866	-0,0373 „		
				Summe	85,952	0,7909	0,9201			

1) Als wahres Gewicht (A: Formel p. 48) konnte für die Anoden-resp. Kathodenlösung nicht das gefundene Gewicht der Lösung betrachtet

Nr.	t°	Amp.	min.	g-Lös.	B g	Proc. Gehalt	D g	B - D	Cl abgesch.	n <sub>Cl</sub>
II	8°	0,012	240	30,802	0,3202	1,039	0,2832	+0,0370 g	0,0625 g	n = 0,605
				14,758	0,1365	0,925	0,1359	+0,0006 "		
				11,948	0,1103	0,924	0,1100	+0,0003 "		
				29,539	0,2348	0,793	0,2727	-0,0379 "		
				Summe				87,042		

Die Analysen ursprünglicher Lösung ergaben:

analysirt ca. 27 g: 0,9216 Proc.

" " 25 " 0,9208 "

Hittorf fand:

für eine 0,6 Proc. Cl haltige Lösung n<sub>Cl</sub> = 0,628,

" " 0,2 " " " " n<sub>Cl</sub> = 0,622; 613,

nach Abscheidung von 0,36 g Ag im Voltameter

" " " 0,5 resp. 0,46 " "

Die analysirte Flüssigkeit um die Anode wog im ersten Versuch 33 g, in den beiden anderen 210 g.

Mit Hittorf ist also Uebereinstimmung vorhanden, dagegen nicht mit Weiske. Denn dieser Forscher fand n<sub>Cl</sub> = 0,683 (vgl. p. 34).

#### V. Chlorbaryum.

Nr.	t°	Amp.	min.	g-Lös.	B g	Proc. Gehalt	D g	B - D g	Cl abgesch.	n <sub>Cl</sub>
I	12°	0,016	251	30,856	0,3051	0,989	0,2594	+0,0457 g	0,0817 g	0,578
				13,846	0,1172	0,847	0,1169	+0,0003 „		
				12,725	0,1087	0,854	0,1074	+0,0013 „		
				27,936	0,1899	0,680	0,2371	-0,0472 „		
				Summe				85,363		
II	12°	0,012	210	31,890	0,2977	0,934	0,2682	+0,0296 g	0,0532 g	0,582
				15,164	0,1285	0,848	0,1279	+0,0007 „		
				7,054	0,0602	0,853	0,0595	+0,0007 „		
				33,418	0,2516	0,753	0,2826	-0,0310 „		
				Summe				87,526		

werden. Bei der Anodenlösung wurde erst das in Lösung gegangene Cd abgezogen, während die äquivalente Menge Na addirt wurde, welche hätte in Lösung gehen müssen, wenn die Anode aus Na bestanden hätte. Zu der Kathodenlösung wurde das Gewicht des entwichenen H addirt, während das Gewicht des noch in Lösung befindlichen Na abgezogen wurde, welches sich primär an der Kathode abschied. Eine ähnliche Berechnungsweise für Spalte V gilt für sämtliche Versuche mit Alkalimetallsalzen.

Analysen ergaben:

0,8446 Proc. Cl.  
0,8438 „ „

Hittorf fand:

Proc. Cl	$n_{Cl}$	abgeschied. Silber	analysirte Flüssigk. in g
3,6	0,642	1,66 g	35
0,4	0,616	0,43 „	60
0,3	0,610	0,43 „	212

Weiske fand dagegen  $n_{Cl} = 0,535$ .

Die gefundenen Zahlen sind also den Hittorf'schen näher als den Weiske'schen.

#### VI. Jodeadmium.

Nr.	$t^\circ$	Volt	min.	g-Lös.	B g	Proc. Gehalt	D g	B - D g	J abgesch.	$n_J$
I { I II III IV	21°	108	77 m	54,49	0,4429	0,813	0,3695	+0,0734 g	0,1237 g	0,6
				75,92	0,5179	0,681	0,5157	+0,0022 „		
				130,78	0,8923	0,682	0,8884	+0,0039 „		
				60,09	0,3295	0,548	0,4090	-0,0795 „		
				Summe 321,28	2,1826	<b>0,6787</b>				
II { I II u. III IV	19°	108	120 m	34,71	0,2958	0,852	0,2354	+0,0604 g	0,0959 g	0,6
				19,84	0,1336	0,673	0,1349	-0,0013 „		
				33,01	0,1660	0,503	0,2251	-0,0591 „		
				Summe 87,56	0,5954	<b>0,6794</b>				
III { II IV	20°	108	61 m	76,19	0,5188	<b>0,6803</b>	0,5188		0,0773 g	0,6
				61,84	0,3691	0,596	0,4216	-0,0525 g		

Analysen ergaben bei etwa 40 g Flüssigkeitsmenge:

0,6828 Proc. J; 0,6800 Proc. J; 0,6801 Proc. J; 0,6785 Proc. J.

Versuch I wurde in dem Apparat I unter Benutzung von Thonplatten zum Verschluss der Gläschen ausgeführt. Die Electroden waren aus Cadmium. Sämmtliche Lösungen wurden analysirt. Das unterste Gläschen ist mit I, das oberste mit IV bezeichnet.

„ II wurde in dem Apparat II zwischen Cadmium-electroden ausgeführt.

„ III wurde in dem Apparat I zwischen Platinelectroden ausgeführt unter Anwendung von Thonplatten. Gläschen I war das Fig. 3 beschriebene. Die

Lösung im untersten Gläschen I wurde nicht untersucht, da sich Jod in festem Zustande abgeschieden hatte. Nur die Analyse des Inhaltes des obersten (IV) Gläschens diente zur Berechnung der Ueberführungszahl.

Es ergibt sich wiederum der Hittorf'sche Hauptsatz bestätigt, dass die Ueberführung durch die Anordnung der Versuche nicht beeinflusst wird.

Die Fehlergrenzen für  $n_j$  sind sehr gross, weil sehr viel Salz als blosser Ballast vorhanden war, das nicht vom electrischen Strom zersetzt wurde.

Hittorf fand für:

Proc. J	$n_j$
3,3	0,931
0,8	0,642
0,4	0,613

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit den oben gefundenen ist also eine gute.

#### VII. Chloreadmium.

Nr.	$t^\circ$	Amp. resp. Volt	min.	g-Lös.	B g	Proc. Gehalt	D g	B - D g	Cl abgesch.	$n_{Cl}$
-----	-----------	-----------------------	------	--------	-----	-----------------	-----	---------	----------------	----------

##### a) Versuche im Apparat II ohne Diaphragmen.

I	I	8°	0,009 Amp.	253	32,298	0,3049	0,944	0,2792	+0,0257 g	0,0465 g	0,566
	II				14,218	0,1238	0,871	0,1231	+0,0007 „		
	III				10,878	0,0936	0,860	0,0943	-0,0007 „		
	IV				27,457	0,2128	0,750	0,2384	-0,0256 „		
Summe					84,851	0,7351	<b>0,8663</b>				

II	$\begin{Bmatrix} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \\ \text{IV} \end{Bmatrix}$	8°	0,009 Amp.	292	32,634	0,3131	0,959	0,2820	+0,0311 g	0,0556 g	0,569
					12,965	0,1129	0,870	0,1123	+0,0006 „		
					11,668	0,1004	0,861	0,1011	-0,0007 „		
					28,258	0,2145	0,700	0,2455	-0,0310 „		
Summe					85,525	0,7409	<b>0,8662</b>				

##### b) Versuche im Apparat I mit Thonplatten.

III	21°	21 V.	180	64,83	0,4670	0,720	0,4373	+0,0297 g	0,0564 g	0,527
IV	21°	21 „	182	59,91	0,4043	0,675	0,3749	+0,0294 „	0,0518 „	0,568
V	21°	21 „	150	65,62	0,4690	0,715	0,4101	+0,0589 „	0,1094 „	0,539
VI	21°	21 „	210	50,19	0,2829	0,565	0,3149	-0,0320 „	0,0583 „	0,549

In Versuch III und IV wurde als unterstes Gläschen das U-Rohr (Fig. 3) ohne eingelegten Ring verwendet.

„ „ V wurde als unterstes Gläschen das Fig. 2 dargestellte verwendet.

„ „ VI, dem einzigen, in welchem die Electrolyse zwischen Platinelectroden stattfand, fand das U-Rohr (Fig. 3) mit eingelegtem Ring Anwendung. Derselbe konnte aber doch bei dem lang ausgedehnten Versuch eine geringe Aenderung des Gehaltes des zweiten Gläschens wegen der starken Diffusion des freigewordenen Chlores nicht verhindern. Eine Bestimmung des Chlorgehaltes in dem untersten Gläschen scheiterte daran, dass ein Theil des entstandenen Chlores gasförmig entwich. Es wurde daher die Ueberführungszahl aus dem Gehalt des obersten Gläschens berechnet.

Analyse:

Nr. der Lösung	Proc. Gehalt an Cl gef. durch Analyse	
	der ursprünglichen Lösung	des Inhaltes des zweiten Gläschens
I	0,8705 Proc.	—
II {	0,6766 „	0,6768 Proc.
	0,6759 „	
III {	0,6281 „	0,6265 „
	0,6265 „	0,6262 „
	0,6270 „	0,6310 „
	0,6271 „	

In allen Fällen wurden 50 bis 70 g analysirt.

Lös. I war die Lösung, welche bei den Versuchen I, II electrolysirt wurde.

„ II „ „ „ „ „ „ „ „ III „ „ „

„ III „ „ „ „ „ „ „ „ „ IV—VI „ „ „

Die Ueberführungszahlen, welche miteinander gute Uebereinstimmung trotz der verschiedenen Anordnung der Versuche<sup>1)</sup> zeigen, weichen von denen Hittorf's sehr weit ab.

1) Versuch VI wurde mit Pt-Electroden ausgeführt.

Derselbe fand:

Proc. Gehalt Cl	$n_{Cl}$	Silber im Volta- meter abgesetzt	$n_{Cl}$ ber. durch Analyse von
6,0	0,744	1,02 g	11 g-Lösung
0,4	0,725	0,59 „	220 „
0,2	0,708	0,53 „	220 „

Die obigen Versuche ergeben aber im Mittel für 0,9 Proc. Cl  $n_{Cl} = 0,567$ , 0,6 Proc. Cl  $n_{Cl} = 0,546$ . Der Grund der Abweichungen könnte vielleicht in der Beschaffenheit des verwendeten Salzes liegen. Hittorf macht über die Herstellung der Lösungen keine näheren Angaben.

Die Ueberführungszahl der Ionen eines Salzes lässt sich aber berechnen, wie Kohlrausch zuerst gezeigt hat, wenn man das moleculare Leitvermögen und die Wanderungsgeschwindigkeit eines Ions bei unendlicher Verdünnung der Lösung kennt.

Seien  $u$ ,  $v$  die Beweglichkeitszahlen des Kations resp. Anions,  $\mu_{\infty}$  das moleculare Leitvermögen,  $n$  die Ueberführungszahl des Anions, so bestehen zwischen diesen Grössen folgende Beziehungen. Es ist:

$$1. \mu_{\infty} = u + v$$

$$2. n = \frac{v}{u + v} = \frac{v}{\mu_{\infty}}$$

Da nun von Wershoven<sup>1)</sup> die molecularen Leitvermögen der Cadmiumsalze für sehr grosse Verdünnungen der Lösungen bestimmt worden sind, ferner aber durch die Kohlrausch'schen Untersuchungen die Beweglichkeitszahl  $v$  für das Chlorion sich mit Hülfe der Ueberführungszahlen der Chloride hat feststellen lassen, so kann man die Ueberführungszahl des Chlores im Chlorcadmium vermöge der zweiten Gleichung berechnen. Auf diesem Wege ergibt sich  $n_{Cl} = 0,552$ .

Die Zahlen gelten zwar für sehr verdünnte Lösungen, doch ist die Aenderung der Ueberführungszahlen mit der Concentration nicht so bedeutend, dass sich für eine etwas concentrirtere Lösung (0,2 Proc. Cl enthaltend) schon (bei Hittorf) ein Werth  $n_{Cl} = 0,708$  ergeben könnte, während dieser Werth bei extremen Verdünnungen 0,552 betragen sollte.

1) Wershoven, Z. Phys. Ch. 5. p. 517—522. 1890.



Die Hittorf'schen Untersuchungen stehen mit den Angaben Wershovens<sup>1)</sup> also nicht im Einklange. Die letzteren werden aber durch die oben mitgetheilten Werthe der Ueberführung (im Mittel für eine 0,7 Proc.-Lösung  $n_{Cl} = 0,55$ ) bestätigt. Ein Versehen Hittorf's erscheint daher nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit zu liegen.

## VIII. Chlorcalcium.

Nr.	t°	Volt resp. Amp.	min.	g-Lös.	B g	Proc. Gehalt	D g	B - D g	Cl abgesch.	n <sub>Cl</sub>
a) Versuche im Apparat I (mit Fischblasenmembranen als Verschluss der Gläschen).										
I	14°	7 V.	180	63,93	0,3223	0,504	0,2910	+0,0812 g	0,0526 g	0,59
II	16°	21 "	50	62,38	0,3330	0,534	0,2838	+0,0492 "	0,0801 "	0,514
III	16°	7 "	170	62,84	0,3185	0,507	0,2860	+0,0325 "	0,0546 "	0,603
IV	16°	21 "	31	65,06	0,3402	0,523	0,3084	+0,0318 "	0,0513 "	0,620
V	16°	16 "	120	65,13	0,4172	0,641	0,3081	+0,1091 "	0,1740 "	0,626
VI	16°	21 "	128	63,49	0,4009	0,631	0,3004	+0,1005 "	0,1668 "	0,603
b) Versuche im Apparat II ohne Membranen.										
VII	9°	0,010 Amp.	260	29,224	0,2817	0,964	0,2484	+0,0333 g	0,0556 g	0,60
				13,221	0,1127	0,853	0,1126	+0,0001 "		
				12,268	0,1046	0,853	0,1045	+0,0001 "		
				29,911	0,2216	0,741	0,2551	-0,0335 "		
Summe				84,624	0,7206	<b>0,8515</b>				
VIII	9°	0,011 Amp.	225	33,556	0,3158	0,941	0,2853	+0,0305 g	0,0529 g	0,60
				7,340	0,0633	0,862	0,0625	+0,0008 "		
				15,133	0,1292	0,854	0,1288	+0,0004 "		
				27,222	<sup>2)</sup>					
IX	20°	0,011 Amp.	210	33,07	0,2860	0,865	0,2558	+0,0302 g	0,0512 g	0,60
				12,44	0,0968	0,778	0,0963	+0,0005 "		
				14,72	0,1143	0,776	0,1140	+0,0003 "		
				29,63	0,1989	0,671	0,2298	-0,0309 "		
Summe				89,86	0,6960	<b>0,7745</b>				

Die Electrolysen wurden immer unter Anwendung einer Cadmumanode und einer Platinkathode vorgenommen. Als

1) Auch für  $CdJ_2$  finden Hittorf und Wershoven verschiedene Zahlen, die aber nicht so weit von einander entfernt sind, nämlich 0,640 (H) und 0,557 (W) für  $n_J$ . Meine Zahlen ergeben (vgl. p. 58) denselben Werth, wie die Hittorf's.

2) Die Analyse der vierten Portion verunglückte. Der Versuch wurde mit  $P = 0,8514$  Proc. als ursprünglichen Gehalt berechnet.

unterstes Gläschen für die Versuche im Apparat I wurde das Fig. 2 beschriebene mit eingelegtem Glasringe benutzt.

Die Lösung im obersten Gläschen war im Versuch I, III, VI basisch durch das entstandene Calciumhydroxyd, in II, IV, V sauer, da die Kathode mit verdünnter Salzsäure umgeben war.

In den Versuchen im Apparat II reagierte die Lösung um die Kathode alkalisch.

Die Lösungen der ersten acht Versuche waren durch Auflösen von gepulverten, wasserfreien Chlorcalcium, die Lösungen des neunten aus Calc. chlor. kryst. puriss. hergestellt.

Analysen:

Nr. der Lösung	Proc. Cl gefunden durch Analyse	
	der ursprünglichen Lösung	des Inhaltes des zweiten Gläschens
I {	0,4568 Proc.	0,4558 Proc. <sup>1)</sup>
	0,4547 "	—
	0,4567 "	—
	0,4556 "	—
II {	0,4741 "	0,4743 "
	0,4752 "	0,4744 "
	—	0,4745 "
III {	0,8514 "	—
	0,8526 "	—
	0,8509 "	2)
	0,8517 "	2)
	0,8512 "	2)
IV {	0,7775 "	—
	0,7768 "	—

Es wurden 20 bis 80 g analysirt.

Lösung I wurde in den Versuchen I—III untersucht.

"	II	"	"	"	"	IV—VI	"
"	III	"	"	"	"	VII, VIII	"
"	IV	"	"	"	"	IX	"

1) Bei Versuch I und II wurde die Lösung des zweiten Gläschens nicht untersucht.

2) Vgl. Versuche bei höherer Temperatur, p. 66—68.

Die Resultate der Versuche ergeben:

Mit saurer Kathodenlös.	Mit basischer Kathodenlös.
Vers. II } $n_{Cl} = \begin{cases} 0,614 \\ 0,620 \\ 0,626 \end{cases}$	Vers. I } $n_{Cl} = \begin{cases} 0,594 \\ 0,603 \\ 0,605 \end{cases}$
" IV }	" III }
" V }	" VI }
	" VII }
	" VIII } $n_{Cl} = \begin{cases} 0,604 \\ 0,600 \\ 0,605 \end{cases}$
	" IX }

In diesem Falle bei einem Salz eines Erdalkalimetalles bedingt also die Anwendung der Membran keinen Unterschied der Ueberführungszahlen. Das Mittel der letzten Reihe weicht von dem ersten um  $1\frac{1}{2}$  Einheiten etwa der zweiten Decimale ab, also um eine über die Fehlergrenze kaum hinausgehende Grösse, so dass hier die Anordnung der Versuche von geringem Einfluss wäre.

Auf diese Abweichung ist aber um so weniger Werth zu zu legen, als dieselbe von Hittorf's und auch von Weiske's Zahlen, der in diesem Falle dieselben Zahlen, wie Hittorf erhielt (vgl. p. 34) eine weit beträchtlichere ist. Diese Differenz kann weder auf der Anordnung der Versuche, die ja auch bei Weiske und Hittorf grundverschieden ist, noch auf der Reinheit der angewandten Lösungen beruhen, da in den obigen Versuchen 2 Sorten Salz, von verschiedenen Fabriken bezogen in Anwendung kamen.

Proc. Gehalt	Ueberführungszahl $n_{Cl}$ gefunden von		
	Hittorf	Weiske	Bein
2,8	0,683 <sup>1)</sup>	—	—
2,3	—	0,686	—
0,8	—	—	0,603
0,75	—	0,692	—
0,45	0,678 <sup>1)</sup>	—	0,610
0,2	0,683 <sup>1)</sup>	—	—

Ein Grund für diese Differenzen konnte nicht entdeckt werden.

1) Auch Hittorf führte seine Versuche unter veränderten Versuchsbedingungen aus. Für

Vers. I. Ag. niederg. 0,45 g im Volt. Inh. d. Gläs., w. z. Ber. d.  $n_{Cl}$  diene: 32 g  
 „ II. Ag. „ 1,17 „ „ „ „ „ „ „ 214 „  
 „ III. Ag. „ 0,24 „ „ „ „ „ „ „ 59 „

## B. Versuche bei höherer Temperatur.

## I. Silbernitrat.

Nr.	t°	Amp.	min.	g-Lös.	B g	Proc. Gehalt	D g	B - D g	Ag niedergeschl.	n <sub>Ag</sub>
I	I 65°—	0,07	130	15,787	0,1285	0,814	0,0984	+0,0301 g	0,0583 g	0,484
	II 87°:			4,151	0,0255	0,614	0,0259	-0,0004 „		
	III Mittel			9,020	0,0554	0,614	0,0564	-0,0010 „		
	IV 79°			22,299	0,1110	0,498	0,1397	-0,0287 „		
	Summe			51,257	0,3204	<b>0,6251</b>				
II	I	0,003	126	8,354	0,0614	0,735	0,0519	+0,0095 g	0,0219 g	0,493
	II			9,096 <sup>1)</sup>	0,0583	0,641	0,0567	-0,0016 „		
	III			—	—	—	—	—		
	IV			25,801	0,1497	0,580	0,1608	-0,0111 „		
	Summe			43,251	0,2694	<b>0,6228</b>				
III	I	0,008	100	17,319	0,1345	0,776	0,1074	+0,0271 g	0,0524 g	0,482
	II			8,909	0,0528	0,592	0,0554	-0,0026 „		
	III			7,933	0,0429	0,542	0,0493	-0,0064 „		
	IV			17,157	0,0886	0,516	0,1067	-0,0171 „		
	Summe			51,318	0,3188	<b>0,6214</b>				
IV	I	0,006	126	17,101	0,1175	0,687	0,0901	+0,0274 g	0,0542 g	0,495
	II			11,346	0,0556	0,490	0,0600	-0,0044 „		
	III			12,147	0,0523	0,429	0,0643	-0,0120 „		
	IV			10,015	0,0420	0,420	0,0530	-0,0110 „		
	Summe			50,609	0,2674	<b>0,5285</b>				
V	I	0,007	100	19,618	0,1270	0,647	0,1035	+0,0235 g	0,0467 g	0,493
	II			9,025	0,0472	0,523	0,0478	-0,0006 „		
	III			6,629	0,0388	0,511	0,0350	-0,0012 „		
	IV			23,094	0,1006	0,435	0,1223	-0,0217 „		
	Summe			58,366	0,3086	<b>0,5288</b>				
VI	I	0,005	180	30,59	0,2440	0,7977	0,2111	+0,0329 g	0,0649 g	0,482
	II			27,38	0,1899	0,6936	0,1892	+0,0007 „		
	III			30,35	0,1764	0,5813	0,2101	-0,0337 „		
	IV			—	—	—	—	—		
	Summe			88,32	0,6103	<b>0,6910</b>				

Die Versuche I—V wurden in dem in der Arbeit von Kistiakowsky (vgl. p. 56) beschriebenen Apparat ausgeführt. Bei einzelnen Versuchen war eine Vermischung der verschiedenen concentrirten Schichten mit einander nicht gänzlich vermieden. Versuch VI wurde in dem Apparat II angestellt, die Erhitzung der Lösung geschah durch Alkoholdampf.

1) Es fehlt nur die Analyse der mittelsten Schicht III. Dieselbe muss aber unveränderten Gehalt gezeigt haben, da der Proc.-Gehalt der Summe mit dem der übrigen Versuche übereinstimmt. Der Versuch ist daher trotzdem berechenbar.

## Analysen:

Nr. der Lösung	Verwendet in Versuch	Proc. Ag
I	I, II, III {	0,6238 Proc. 0,6221 „ 0,6214 „
II	IV, V {	0,5257 „ 0,5255 „
III	VI	0,6941 „

Dauerten die Versuche sehr lange bei einer der Siedetemperatur des Wassers nahe kommenden Temperatur, so zersetzte sich das Silbernitrat in Spuren, indem sich auf die Glaswänden der Apparate eine braun durchsichtige, im auffallenden Licht die Farben dünner Blättchen zeigende Schicht absetzte.

Nr.	t°	Amp.	min.	g-Lös.	B g	Proc. Gehalt	D g	B - D g	Cl abgesch.	n <sub>D</sub>
II. Chlorbaryum.										
I { II III IV	89°	0,020	173	31,964	0,3071	0,961	0,2684	+0,0387 g	0,0699 g	0,56
				15,484	0,1309	0,846	0,1305	+0,0004 „		
				10,086	0,0854	0,847	0,0350	+0,0004 „		
				25,805	0,1790	0,693	0,2185	-0,0395 „		
Summe				83,339	0,7024	<b>0,8429</b>				
II { II III	74°	0,033	75	26,246	0,1834	0,699	0,1529	+0,0305 g	0,0542 g	0,58
				25,271	0,1487	0,588	0,1477	+0,0010 „		
				32,513	0,1592	0,490	0,1906	-0,0314 „		
				Summe				84,030		
III. Chlorcalcium.										
I { II III	94°	0,016	140	34,093	0,3142	0,922	0,2899	+0,0243 g	0,0142 g	0,50
				16,651	0,1415	0,850	0,1417	-0,0002 „		
				30,429	0,2338	0,773	0,2578	-0,0240 „		
				Summe				80,993		
IV. Chlornatrium.										
I { II III IV	95°	0,014	176	27,908	0,2867	1,027	0,2571	+0,0296 g	0,0536 g	0,53
				13,494	0,1237	0,916	0,1246	-0,0009 „		
				13,431	0,1231	0,916	0,1240	-0,0009 „		
				24,341	0,1973	0,800	0,2251	-0,0278 „		
Summe				79,174	0,7308	<b>0,9230</b>				
II { II III IV	97°	0,015	175	28,526	0,2920	1,024	0,2623	+0,0297 g	0,0537 g	0,53
				13,608	0,1249	0,918	0,1254	-0,0005 „		
				12,213	0,1118	0,915	0,1125	-0,0007 „		
				25,744	0,2091	0,800	0,2376	-0,0285 „		
Summe				80,091	0,7378	<b>0,9212</b>				

Nr.	$t^{\circ}$	Amp.	min.	g-Lös.	B g	Proc. Gehalt	D g	B - D g	Cl (J, Cu) abgesch.	$n_{Cl}$ $n_J, n_{Cu}$
III	93°	0,015	207	31,338	0,3313	1,057	0,2964	+0,0349 g	0,0637 g	0,549
				13,084	0,1241	0,948	0,1240	+0,0001 „		
				8,233	0,0777	0,944	0,0780	-0,0003 „		
				26,431	0,2163	0,750	0,2510	-0,0347 „		
				Summe				79,086		

V. Chlorkalium.

I	I	75°	0,014	115	26,647	0,1875	0,704	0,1708	+0,0167 g	0,0344 g	0,500
	II				20,496	0,1320	0,644	0,1315	+0,0005 „		
	III				33,728	0,1995	0,591	0,2166	-0,0171 „		
Summe					80,871	0,5190	<b>0,6416</b>				
II	I	74°	0,010	137	25,986	0,1624	0,625	0,1474	+0,0150 g	0,0294 g	0,518
	II				31,842	0,1812	0,569	0,1809	+0,0003 „		
	III				29,480	0,1524	0,517	0,1676	-0,0152 „		
Summe					87,308	0,4960	<b>0,5680</b>				

VI. Chlorcadmium.

I	$\begin{Bmatrix} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \\ \text{IV} \end{Bmatrix}$	96°	0,015	175	30,543	0,2928	0,959	0,2660	+ 0,0268 g	0,0514 g	0,565
					11,604	0,1026	0,884	0,1013	+ 0,0013 "		
					10,585	0,0931	0,880	0,0924	+ 0,0007 "		
					27,482	0,2116	0,750	0,2406	- 0,0290 "		
Summe					80,214	0,7002	<b>0,8729</b>				
II	$\begin{Bmatrix} \text{I u. II} \\ \text{III} \\ \text{IV} \end{Bmatrix}$	97°	0,018	180	44,870	0,4258	0,949	0,3884	+ 0,0374 g	0,0659 g	0,574
					8,694	0,0758	0,872	0,0754	+ 0,0004 "		
					26,401	0,1920	0,700	0,2299	- 0,0379 "		
					Summe						

VII. Jodcadmium.

I	I	76°	0,009	100	31,38	0,2479	0,789	0,2126	+0,0351 g	0,0637 g J	0,587
	II				21,99	0,1514	0,687	0,1492	+0,0022 „		
	III				32,09	0,1807	0,563	0,2181	-0,0374 „		
Summe					85,46	0,5800	<b>0,6780</b>				
II	I	76°	0,009	100	19,50	0,1328	0,680	0,1328		0,0611 g J	0,612
	II				32,29	0,1829	0,566	0,2203	-0,0374 g		
	III										

VIII. Kupfersulfat.

I	I	74°	0,011	190	28,996	0,2459	0,848	0,2198	+0,0261 g	0,0457 g Cu	0,378
	II				17,456	0,1342	0,769	0,1326	+0,0016 „		
	III				5,503	0,0424	0,770	0,0418	+0,0006 „		
	IV				31,766	0,2134	0,672	0,2418	-0,0284 „		
Summe					83,721	0,6359	<b>0,7596</b>				

1) Die Analyse der ersten Lösung verunglückte. Der Versuch ist berechnet mit dem Procentgehalt der mittleren Schicht aus der Analyse der dritten Portion.

2) Controllanalysen s. p. 28.

Es wurden in den obigen Versuchsreihen zum Theil dieselben Lösungen, wie bei den Versuchen p. 29—38 verwendet.

Controllanalysen ursprünglicher Substanz (40—60 g analysirt).					
Substanz	Proc. Cl	Substanz	Proc. Cl	Substanz	Proc. Cl
Na Cl	0,9208 Proc. Lös. I	Ba Cl <sub>2</sub>	0,8446 Proc. Lös. I	Ca Cl <sub>2</sub>	0,8517 Proc.
	0,9216 " " I		0,8438 " " I		0,8514 " "
	0,9482 " " II		0,8445 " " I		0,8526 " "
K Cl	0,6430 " " I		0,8441 " " I	Cd Cl <sub>2</sub>	0,8705 " "
	0,6404 " " I		0,5869 " " II		0,8786 " "
	0,5668 " " II		0,5870 " " II		0,6800 " "
			0,5860 " " II	Cd J <sub>2</sub>	0,6801 " "
					0,6785 " "

#### Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

In der folgenden Tabelle sind die Mittel der Ueberführungszahlen für die verschiedenen Salze aufgeführt und zwar 1. die Zahlen für niedere Temperatur unter Gegenüberstellung der Zahlen Hittorf's (mit „H“ bezeichnet), Weiske's (W) und Wershoven's (Wh); 2. die Zahlen, welche für höhere Temperatur gefunden worden sind (sämmliche Werthe für denselben Proc.-Gehalt berechnet).

Name d. Salzes	Ueberführsz. f. n. Temp.		Ueberführsz. f. h. Temp.	
Na Cl	$n_{Cl} = 0,608$	$t = 20^{\circ}$	$n_{Cl} = 0,551$	$t = 95^{\circ}$
	$= 0,630$ (H)			
	$= 0,680$ (W)			
K Cl	$n_{Cl} = 0,496$	$t = 20^{\circ}$	$n_{Cl} = 0,509$	$t = 74^{\circ}$
	$= 0,506$ (H)			
	$n_{Cl} = 0,602$	$t = 20^{\circ}$	$n_{Cl} = 0,549$	$t = 95^{\circ}$
Ca Cl <sub>2</sub>	$= 0,683$ (H)			
	$= 0,683$ (W)			
Ba Cl <sub>2</sub>	$n_{Cl} = 0,580$	$t = 20^{\circ}$	$n_{Cl} = 0,572$	$t = 80^{\circ}$
	$= 0,620$ (H)			
	$= 0,540$ (W)			
Cd Cl <sub>2</sub>	$n_{Cl} = 0,570$	$t = 20^{\circ}$	$n_{Cl} = 0,570$	$t = 96^{\circ}$
	$= 0,725$ (H)			
	$= 0,552$ (Wh)			
Cd J <sub>2</sub>	$n_J = 0,640$	$t = 20^{\circ}$	$n_J = 0,600$	$t = 75^{\circ}$
	$= 0,640$ (H)			
	$= 0,557$ (Wh)			
Cu SO <sub>4</sub>	$n_{Cu} = 0,362$	$t = 15^{\circ}$	$n_{Cu} = 0,378$	$t = 75^{\circ}$
	$= 0,358$ (H)			
Ag NO <sub>3</sub>	$n_{Ag} = 0,470$	$t = 10^{\circ}$	$n_{Ag} = 0,490$	$t = 90^{\circ}$
	$= 0,474$ (H)			



Hieraus ersieht man:

1. dass meine Zahlen für Chlorcalcium von denjenigen, welche Hittorf und Weiske gefunden haben, bedeutend abweichen, dass für Chlorcadmium Wershovens berechnete und meine Zahlen Hittorf's Werthen widersprechen, während für Jodcadmium Wershoven allein andere Zahlen mit nicht so erheblicher Differenz, wie beim Chlorcadmium berechnet hat. Für Chlornatrium nähern sich meine Versuchszahlen den Hittorf'schen, während die Zahlen Weiske's beträchtlich abweichen. Bei Chlorbaryum liegen meine Resultate in der Mitte zwischen den Hittorf'schen und den Weiske'schen Werthen. Volle Uebereinstimmung ist bei Chlorkalium, Kupfersulfat und Silbernitrat vorhanden.

2. ergibt sich, dass der Einfluss der Temperatur für meine Versuchszahlen verschwindet für: Chlorkalium, Silbernitrat, Kupfersulfat, Chlorcadmium; für Jodcadmium, Chlorbaryum die Aenderung mit der Temperatur gering ist, für Chlornatrium und Chlorcalcium bei 70° Temperaturdifferenz die Aenderung 10 Proc. nicht übersteigt;

3. zeigt sich das eigenthümliche Bestreben sämmtlicher Salze, dass ihre Ionen bei höherer Temperatur sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. Die Zahlen der vierten Spalte (Tabelle p. 42) liegen alle näher an 0,5, als die der zweiten.<sup>1)</sup>

**Das Kohlrausch'sche Gesetz der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen bei höherer Temperatur.**

Es liegt sehr nahe, da auch für einige Salzlösungen die Aenderungen des molecularen Leitvermögens mit der Temperatur<sup>2)</sup> untersucht worden sind, die Aenderung der Beweglichkeitszahlen der Ionen, welche Kohlrausch berechnet hat, mit der Temperatur zu untersuchen.

Krannhals fand für den Grenzwertb des molecularen Leitvermögens ( $\mu_{\infty}$ ) bei 97° folgende Werthe:

$$\text{Na Cl} = 3550, \text{K Cl} = 3240, \text{Ba Cl}_2 = 3400^3).$$

1) Vgl. Nernst, Z. Phys. Chemie 2. p. 693. 1888.

2) Krannhals, Z. Phys. Chemie 5. p. 250. 1890.

3) Letzterer Werth ist sehr unsicher.

Gemäss der Ausführungen auf p. 35 ist aber die Ueberführungszahl des Anions  $n = v / \mu_{\infty}$ , wo „ $v$ “ die Beweglichkeit des Anions für unendliche Verdünnung der Salzlösung bedeutet. Setzt man die gefundenen Werthe für  $n$  und  $\mu_{\infty}$  ein, so erhält man angenähert die Beweglichkeit des Anions Chlor für höhere Temperatur.

$$\begin{array}{l} v_{\text{Cl}} = 140 \text{ (berechnet aus den Zahlen für K Cl)} \\ = 141 \text{ ( " " " " " Na Cl)} \\ = 154 \text{ ( " " " " " Ba Cl}_2\text{)} \end{array}$$

Bei gewöhnlicher Temperatur ist  $v_{\text{Cl}} = 54$ .

Es kommt daher, wie zu erwarten war, auch in höherer Temperatur jedem Jon die gleiche, von der chemischen Natur des anderen Jon der Verbindung unabhängige Geschwindigkeit zu.

Diese ist bedeutend grösser bei höherer, als bei niedriger Temperatur.

An dieser Stelle sei es mir vergönnt, meinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. Kundt, unter dessen Leitung die vorstehende Arbeit im Sommer 1890 begonnen und bis Ende des Sommers 1891 fortgesetzt wurde, sowie den Hrn. Privatdocenten Dr. Arons und Dr. Jahn für die vielfältigen Unterstützungen und Anregungen, die dieselben mir zu Theil werden liessen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Berlin, Physik. Institut d. Universität, November 1891.

### III. Das Kerr'sche magnetooptische Phänomen und die magnetische Circularpolarisation nach der electrischen Lichttheorie; von D. A. Goldhammer.

Im Anfange dieses Jahres hat in diesen Annalen Hr. R. Sissingh<sup>1)</sup> eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher die Resultate einer experimentellen Untersuchung des sogenannten Kerr'schen Phänomens mit der Theorie von H. A. Lorentz<sup>2)</sup> verglichen werden. Bekanntlich entsteht bei der Reflexion parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes durch magnetisirtes Eisen, Nickel oder Cobaltspiegel im reflectirten Lichte neben der von der metallischen Reflexion gelieferten „gewöhnlichen“ Componente noch eine senkrecht zu letzterer polarisirte „magneto-optische“. Sissingh hat die Amplitude und Phase dieser neuen Componente bei äquatorialer Magnetisirung und bei verschiedenen Einfallswinkeln experimentell bestimmt und zwischen den beobachteten und theoretisch berechneten Phasen einen constanten Unterschied von nahezu 85° gefunden, der sich aus der Lorentz'schen Theorie nicht erklären lässt.

Ich erlaube mir daher zur Erklärung aller magnetooptischen Erscheinungen einen etwas anderen Weg vorzuschlagen und aus einigen Gründen will ich dazu die Maxwell'sche<sup>3)</sup> Lichttheorie benutzen.<sup>4)</sup>

§ 1. Es sei bezeichnet mit

$P$ ,  $Q$ ,  $R$  Componenten in der Richtung der  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -Axen der gesammten electromotorischen Kraft, die sich als die Lichterscheinung äussert;

1) R. Sissingh, Wied. Ann. 42. p. 115. 1891.

2) H. A. Lorentz, Versl. en Meded. d. Akad. Amsterdam (2), XIX, 1888. Auch v. Loghem, Theorie der Terugkaatsing van het licht door magneten, Dissertation, Leiden, 1888.

3) Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, Second Edition, II. art. 604—620. 1881.

4) Die Theorie von Lorentz ist aus den von v. Helmholtz aufgestellten Gleichungen der electrischen Lichttheorie entwickelt.

- $u, v, w$  analoge Componenten des „totalen“ Stromes; (3)  
 $x, y, z$  Componenten der dielectricischen Polarisation<sup>1)</sup>;  
 $U, V, W$  Componenten des Vector-Potentiales<sup>2)</sup>; (4)  
 $f$  Potential der electrischen Ladung<sup>3)</sup>;  
 $D$  Dielectricitätsconstante eines isotropen Medium<sup>4)</sup>; (5)  
 $K$  spezifische Widerstand desselben<sup>5)</sup>; (6)  
 alle Grössen *electrostatic* in C. G. S. gemessen.

Ferner sei

- $\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$  Componenten der magnetischen Kraft<sup>6)</sup>, die von  
 $u, v, w$  herrührt; (7)  
 $\mathfrak{L}_x, \mathfrak{L}_y, \mathfrak{L}_z$  Componenten der Magnetisirung,  $\mathfrak{L}$  (magnetisches  
 Moment pro Volumeinheit), welche von einer äusseren magne-  
 tischen Kraft  $\mathfrak{L}$  her stammt;

$M$  magnetische Permeabilität des Mediums<sup>7)</sup>; für sehr  
 rasch oscillirende Magnetisirung, wie das bei den Lichterschei-  
 nungen der Fall ist, wollen wir für alle Körper  $M = 1$  setzen.  
 Alle diese Grössen sind *electromagnetisch* in C. G. S. gemessen.

Endlich bezeichne man

- $\mathfrak{B}_0$  Lichtgeschwindigkeit im Vacuum;  
 $L_0$  Wellenlänge von einer Schwingungsperiode  $T$  im Vacuum,  
 $L$  im betrachteten Medium;  
 $t$  Zeit.

§ 2. Es gelten für ein isotropes Medium, in welchem  
 eine Lichtbewegung stattfindet, folgende Gleichungen der  
 electromagnetischen Lichttheorie<sup>8)</sup>

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \left\{ \begin{aligned} P &= -\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial U}{\partial t} \\ Q &= -\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial V}{\partial t} \\ R &= -\frac{\partial f}{\partial z} - \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial W}{\partial t} \end{aligned} \right. \\
 (2) \quad & \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z} = 0
 \end{aligned}$$

- 1)  $f, g, h$  von Maxwell.  
 2)  $F, G, H$  von Maxwell.  
 3)  $\Psi$  von Maxwell.  
 4)  $K$  von Maxwell.  
 5)  $1/C$  von Maxwell.  
 6)  $\alpha, \beta, \gamma$  von Maxwell.  
 7)  $\mu$  von Maxwell.  
 8) Maxwell, l. c.

$$(3) \quad r = \frac{D}{4\pi} P \quad y = \frac{D}{4\pi} Q \quad z = \frac{D}{4\pi} R$$

$$(4) \quad u = \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{P}{k} \quad v = \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{Q}{k} \quad w = \frac{\partial z}{\partial t} + \frac{R}{k}$$

$$(5) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

$$(6) \quad \Delta U = -4\pi u \quad \Delta V = -4\pi v \quad \Delta W = -4\pi w$$

$$(7) \quad \begin{cases} \mathfrak{U} = \frac{1}{\mathfrak{S}_0} \left( \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z} \right) \\ \mathfrak{V} = \frac{1}{\mathfrak{S}_0} \left( \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial x} \right) \\ \mathfrak{W} = \frac{1}{\mathfrak{S}_0} \left( \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y} \right) \end{cases}$$

und an der Grenze von zwei verschiedenen Medien

$$(8) \quad a(u - u_1) + b(v - v_1) + c(w - w_1) = 0,$$

worin  $a, b, c$  die Richtungscosinus der Normale zur Grenzfläche bedeuten. Ferner müssen an der Grenze  $f, U, V, W, \partial U / \partial x, \partial U / \partial y, \partial U / \partial z, \partial V / \partial x, \partial V / \partial y, \partial V / \partial z, \partial W / \partial x, \partial W / \partial y, \partial W / \partial z$ , sich continuirlich ändern. Combinirt man nun die Gl. (6) und (8), so folgt

$$\Delta \{a(U - U_1) + b(V - V_1) + c(W - W_1)\} = 0,$$

was mit der Continuität von  $U, V, W$  unverträglich ist. Daraus ist zu schliessen, dass man

$$(9) \quad U = U + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad V = V + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \quad W = W + \frac{\partial \varphi}{\partial z}$$

$$(10) \quad \Delta \varphi = 0$$

setzen muss, womit übergehen die Gl. (2), (6), (7) in

$$(2') \quad \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z} = 0$$

$$(6') \quad \Delta U = -4\pi u \quad \Delta V = -4\pi v \quad \Delta W = -4\pi w$$

$$(7') \quad \begin{cases} \mathfrak{U} = \frac{1}{\mathfrak{S}_0} \left( \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z} \right) \\ \mathfrak{V} = \frac{1}{\mathfrak{S}_0} \left( \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial x} \right) \\ \mathfrak{W} = \frac{1}{\mathfrak{S}_0} \left( \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y} \right) \end{cases}$$

§ 3. Wie wir sehen, enthalten nur die Gl. (3) und (4) die specifischen Constanten des Mediums  $D$  und  $k$ ; die übrigen Gleichungen sind davon unabhängig. Ich schliesse daraus, dass eben diese Gleichungen (3) und (4) einige Aenderungen erleiden müssen, wenn das Medium sich in einem magnetischen Felde befindet.

Zunächst sei bemerkt, dass bei den Lichterscheinungen alle in Betracht kommenden Functionen von der Zeit nur in der Weise abhängen, dass sie einen Factor

$$e^{-\frac{2\pi i}{T}}$$

enthalten; dann folgt unmittelbar aus der Gl. (3) und (4)

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{4\pi}{D + i\frac{2T}{k}} u \quad \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{4\pi}{D + i\frac{2T}{k}} v \quad \frac{\partial R}{\partial t} = \frac{4\pi}{D + i\frac{2T}{k}} w.$$

Stelle man nun sich vor, dass durch die Magnetisirung unser isotropes Medium in ein anisotropes verwandelt wird; dann ist zu setzen, eine gewisse Axenauswahl vorausgesetzt<sup>1)</sup>,

$$(11) \quad \begin{cases} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{4\pi}{D_x + i\frac{2T}{k_x}} u + \lambda_3 v - \lambda_2 w \\ \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{4\pi}{D_y + i\frac{2T}{k_y}} v - \lambda_3 u + \lambda_1 w \\ \frac{\partial R}{\partial t} = \frac{4\pi}{D_z + i\frac{2T}{k_z}} w + \lambda_2 u - \lambda_1 v, \end{cases}$$

worin natürlich auch  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$  complexe Werthe von der Gestalt

$$\lambda_1 = \frac{4\pi}{D_1 + i\frac{2T_1}{k_1}} \text{ etc.}$$

darstellen, und  $D_1, k_1, \dots$ , als specifische Constanten des Mediums zu betrachten sind. Jetzt ist leicht ersichtlich, dass die Gl. (11) nicht nur die Theorie des Hall'schen Phänomens, sondern auch der Widerstandsänderung der Körper bei der

1) Maxwell, l. c., 1. art. 297, and 2. art. 794.

Magnetisirung in sich enthalten, falls man  $T$  sehr gross annimmt. Es lauten dann die Gleichungen

$$(11') \quad \begin{cases} P = k_x u + k_3 v - k_2 w \\ Q = k_y v - k_3 u + k_1 w \\ R = k_z w + k_2 u - k_1 v \end{cases}$$

wo die Glieder mit  $k_1, k_2, k_3$  die Hall'sche electromotorische Kraft,  $k_x - k, k_y - k, k_z - k$  die Widerstandsänderung bei der Magnetisirung darstellen.<sup>1)</sup> Für die Erklärung aber des Kerr'schen Phänomen, ist erstens die Verschiedenheit von  $k_x, k_y, k_z$  unnöthig und zweitens sind dazu die Glieder mit  $\lambda_3, \lambda_2, \lambda_1$  in der Gleichung (11) ungenügend.

§ 4. Wir wollen daher eine allgemeinere Annahme gelten lassen und  $\partial P/\partial t, \partial Q/\partial t, \partial R/\partial t$  nicht nur als lineäre Functionen von  $u, v, w$ , sondern auch von ihren Differentialquotienten nach der Zeit betrachten. Natürlich müssen auch die neu eingeführten Coefficienten complex genommen werden. Wir setzen also ganz allgemein

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{4\pi}{D_x + i \frac{2T}{k_x}} u + \lambda_3 v - \lambda_2 w + \mu_x \frac{\partial u}{\partial t} + \mu_3 \frac{\partial v}{\partial t} - \mu_2 \frac{\partial w}{\partial t}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{4\pi}{D_y + i \frac{2T}{k_y}} v - \lambda_3 u + \lambda_1 w + \mu_y \frac{\partial v}{\partial t} - \mu_3 \frac{\partial u}{\partial t} + \mu_1 \frac{\partial w}{\partial t}$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \frac{4\pi}{D_z + i \frac{2T}{k_z}} w + \lambda_2 u - \lambda_1 v + \mu_z \frac{\partial w}{\partial t} + \mu_2 \frac{\partial u}{\partial t} - \mu_1 \frac{\partial v}{\partial t}$$

$$\mu_1 = \frac{4\pi}{D'_1 + i \frac{2T}{k'_1}} \text{ etc.}$$

Wird nun  $T$  sehr gross genommen, was dem Falle eines stationären electrischen Stromes entspricht, so gehen diese Gleichungen in (11') über; wird aber der entgegengesetzte Fall —  $T$  sehr klein — betrachtet, was gerade den Lichtbewegungen entspricht, so können wir offenbar die Glieder mit  $\lambda$ , als unendlich klein, fortfallen lassen. Endlich können

1) Goldhammer, Wied. Ann. 31. p. 370. 1887.



wir die Gleichung noch vereinfachen, wenn wir  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$  unendlich klein und

$$D_x = D_y = D_z, \quad k_x = k_y = k_z$$

annehmen.

Dann haben wir

$$(12) \quad \begin{cases} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{4\pi}{D + i \frac{2T}{k}} u + \mu_3 \frac{\partial v}{\partial t} - \mu_2 \frac{\partial w}{\partial t} \\ \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{4\pi}{D + i \frac{2T}{k}} v - \mu_3 \frac{\partial u}{\partial t} + \mu_1 \frac{\partial w}{\partial t} \\ \frac{\partial R}{\partial t} = \frac{4\pi}{D + i \frac{2T}{k}} w + \mu_2 \frac{\partial u}{\partial t} - \mu_1 \frac{\partial v}{\partial t} \end{cases}$$

In Fernerem wollen wir diese Gleichung als rein hypothetisch betrachten, wodurch die Lösung der Aufgabe sich in etwas allgemeinerer Form durchführen lässt.

Da weiter die Glieder mit  $\mu$  nur bei der Magnetisirung gelten, so liegt es der Vermuthung nahe, dieselben der Magnetisirung proportional zu setzen.

Wir nehmen also an

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{4\pi}{D_1} = p \Im_x, \quad \frac{4\pi}{D_2} = p \Im_y, \quad \frac{4\pi}{D_3} = p \Im_z, \\ k_1 = q \Im_x, \quad k_2 = q \Im_y, \quad k_3 = q \Im_z, \\ \frac{1 - i \frac{T}{2\pi} \frac{p}{q}}{1 + \left(\frac{T}{2\pi} \frac{p}{q}\right)^2} = e^{-i\delta}, \end{cases}$$

woraus folgt

$$(14) \quad \begin{cases} \mu_1 = p \Im_x e^{-i\delta}, \quad \mu_2 = p \Im_y e^{-i\delta}, \quad \mu_3 = p \Im_z e^{-i\delta}, \\ \operatorname{tg} \delta = \frac{T}{2\pi} \frac{p}{q}. \end{cases}$$

Für ein durchsichtiges Medium muss

$$k = \infty, \quad k_1 = k_2 = k_3 = \infty, \quad q = \infty, \quad \delta = 0$$

sein, und wir bekommen einfach

$$\mu_1 = p \Im_x, \quad \mu_2 = p \Im_y, \quad \mu_3 = p \Im_z.$$

§ 5. Die Elimination von  $P, Q, R$  aus der Gleichung (1) mit Hilfe der Gleichung (6') und (12) führt zu den Gleichungen

$$(15) \quad \begin{cases} \Delta \left\{ \mathfrak{B}^2 U + \mu'_3 \frac{\partial V}{\partial t} - \mu'_2 \frac{\partial W}{\partial t} \right\} = \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \mathfrak{B}_0^2 \frac{\partial^2}{\partial t \partial x} \left( f + \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) \\ \Delta \left\{ \mathfrak{B}^2 V - \mu'_3 \frac{\partial U}{\partial t} + \mu'_1 \frac{\partial W}{\partial t} \right\} = \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} + \mathfrak{B}_0^2 \frac{\partial^2}{\partial t \partial y} \left( f + \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) \\ \Delta \left\{ \mathfrak{B}^2 W + \mu'_2 \frac{\partial U}{\partial t} - \mu'_1 \frac{\partial V}{\partial t} \right\} = \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} + \mathfrak{B}_0^2 \frac{\partial^2}{\partial t \partial z} \left( f + \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) \end{cases}$$

worin

$$(16) \quad \mathfrak{B}^2 = \frac{\mathfrak{B}_0^2}{D + i \frac{2T}{k}}, \quad \mu' = \frac{\mathfrak{B}_0^2}{4\pi} \mu$$

gesetzt ist.

Nun bemerken wir folgendes:  $U$ ,  $V$ ,  $W$ ,  $f$  und  $\varphi$  sind Functionen von einer ganz verschiedenen Gestalt, da  $\varphi$  der Gleichung (10) genügt, was für  $U$ ,  $V$ ,  $W$ ,  $f$  nicht der Fall ist. Daraus ist zu schliessen, dass erstens

$$(17) \quad f = f' + f'',$$

worin  $f'$  der Gleichung

$$\Delta f = 0$$

genügt, und zweitens

$$(18) \quad f'' + \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0.$$

Jetzt lässt sich  $f$  aus den Gleichungen (15) eliminiren und wir bekommen

$$(19) \quad \begin{cases} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta U + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial h} \left( \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial W}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta V + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial h} \left( \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta W + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial}{\partial h} = \mu'_1 \frac{\partial}{\partial x} + \mu'_2 \frac{\partial}{\partial y} + \mu'_3 \frac{\partial}{\partial z} \end{cases}$$

und

$$(20) \quad \mathfrak{B}_0^2 f'' = \mu'_1 \left( \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z} \right) + \mu'_2 \left( \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial W}{\partial x} \right) + \mu'_3 \left( \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y} \right).$$

§ 6. Für einen isotropen Körper fallen die Glieder mit  $\mu$  fort und es wird daher  $f'' = 0$ ; für ein unbegrenztes Medium lässt sich auch

$$f' = \varphi = 0$$

setzen, nicht aber für ein begrenztes, was oft mit Unrecht gethan wird. Es sei nun die Grenzfläche eines isotropen durchsichtigen Körpers ( $D, k = \infty, \mu = 0$ ) und eines magnetisirten Leiters ( $D', k', \mu'$ ) für die  $yz$ -Ebene genommen; liegt das zweite Medium *unten* und richten wir die  $x$ -Axe nach *oben*, die  $y$ -Axe nach *links*, die  $z$ -Axe *rückwärts*, so stimmen diese Axenrichtungen mit den Gleichungen (7) zusammen; wählen wir ferner die  $xy$ -Ebene für die Einfallsebene, in welcher sich im ersten Medium eine ebene geradlinig polarisirte Lichtwelle fortpflanzt, deren Normale  $n$  mit der positiven  $x$ -Axenrichtung den Winkel  $\psi$  bildet. Dann kann man für die einfallende Lichtwelle setzen:

$$(21) \quad \begin{cases} U = F e^{i\Theta}, & V = G e^{i\Theta}, & W = H e^{i\Theta} \\ \Theta = 2\pi \left( \frac{x \cos \psi + y \sin \psi}{L} - \frac{t}{T} \right), \\ f = 0, & \varphi = 0; \end{cases}$$

für die reflectirte Welle ist ebenso

$$(22) \quad \begin{cases} U_r = F_r e^{i\Theta_r}, & V_r = G_r e^{i\Theta_r}, & W_r = H_r e^{i\Theta_r} \\ \Theta_r = 2\pi \left( \frac{x \cos \psi_r + y \sin \psi_r}{L} - \frac{t}{T} \right) \\ f_r = -\frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial \varphi_r}{\partial t}, & \Delta \varphi_r = 0 \end{cases}$$

und für die gebrochene Welle

$$(23) \quad \begin{cases} U' = F' e^{i\Theta'}, & V' = G' e^{i\Theta'}, & W' = H' e^{i\Theta'} \\ \Theta' = 2\pi \left( \frac{x \cos \psi' + y \sin \psi'}{L'} - \frac{t}{T} \right) \\ \Delta \varphi' = 0, & f' = -\frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial \varphi'}{\partial t}; & \mathfrak{B}_0^2 f'' = \mu'_1 \left( \frac{\partial W'}{\partial y} - \frac{\partial V'}{\partial z} \right) \\ & + \mu'_2 \left( \frac{\partial U'}{\partial z} - \frac{\partial W'}{\partial x} \right) + \mu'_3 \left( \frac{\partial V'}{\partial x} - \frac{\partial U'}{\partial y} \right); \end{cases}$$

dabei müssen  $U, V, W$  den Gleichungen

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta U, \quad \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta V, \quad \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta W,$$

$U_r, V_r, W_r$  den Gleichungen

$$\frac{\partial^2 U_r}{\partial t^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta U_r, \quad \frac{\partial^2 V_r}{\partial t^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta V_r, \quad \frac{\partial^2 W_r}{\partial t^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta W_r$$

und  $U', V', W'$  den Gleichungen (19) genügen.

Die Substitution von  $U'$ ,  $V'$ ,  $W'$  in die Gleichungen (19) gibt nun

$$(\mathfrak{B}'^2 - \mathfrak{B}^2) F' = + i q' \sin \psi' H'$$

$$(\mathfrak{B}'^2 - \mathfrak{B}^2) G' = - i q' \cos \psi' H'$$

$$(\mathfrak{B}'^2 - \mathfrak{B}^2) H' = - i q' (\sin \psi' F' - \cos \psi' G')$$

$$\mathfrak{B}' = \frac{L'}{T}$$

$$q' = \frac{2\pi}{T} p' e^{-i\delta} \mathfrak{Z} \cos \chi$$

$$p' = \frac{\mathfrak{B}_0^2}{4\pi} p$$

$$\cos \chi = \cos \psi' \cos (\mathfrak{Z}, x) + \sin \psi' \cos (\mathfrak{Z}, y) = \cos (\mathfrak{Z}, n),$$

woraus folgt

$$\mathfrak{B}'^2 = \mathfrak{B}^2 \pm q', \quad F' = \pm i H' \sin \psi', \quad G' = \mp i H' \cos \psi'.$$

Das bedeutet, dass in unserem Medium sich zwei verschiedene Wellen fortpflanzen, deren Geschwindigkeiten  $\mathfrak{B}_1$  und  $\mathfrak{B}_2$

$$\mathfrak{B}_1^2 = \mathfrak{B}^2 + q_1, \quad \mathfrak{B}_2^2 = \mathfrak{B}^2 - q_2$$

und Brechungswinkel  $\psi_1$  und  $\psi_2$  sind.

Wir haben somit anstatt der Gleichungen (23) die Gleichungen

$$U_1 = F_1 e^{i\Theta_1}, \quad V_1 = G_1 e^{i\Theta_1}, \quad W_1 = H_1 e^{i\Theta_1}$$

$$U_2 = F_2 e^{i\Theta_2}, \quad V_2 = G_2 e^{i\Theta_2}, \quad W_2 = H_2 e^{i\Theta_2}$$

$$\Theta_1 = 2\pi \left( \frac{x \cos \psi_1 + y \sin \psi_1}{L_1} - \frac{t}{T} \right); \quad \Theta_2 = 2\pi \left( \frac{x \cos \psi_2 + y \sin \psi_2}{L_2} - \frac{t}{T} \right)$$

$$\Delta \varphi_1 = 0, \quad \Delta \varphi_2 = 0$$

$$f'_1 + \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = 0, \quad f'_2 + \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = 0$$

$$\mathfrak{B}_0^2 f''_1 = \mu'_1 \left( \frac{\partial W_1}{\partial y} - \frac{\partial V_1}{\partial x} \right) + \mu'_2 \left( \frac{\partial U_1}{\partial x} - \frac{\partial W_1}{\partial z} \right) + \mu'_3 \left( \frac{\partial V_1}{\partial x} - \frac{\partial U_1}{\partial y} \right)$$

$$\mathfrak{B}_0^2 f''_2 = \mu'_1 \left( \frac{\partial W_2}{\partial y} - \frac{\partial V_2}{\partial x} \right) + \mu'_2 \left( \frac{\partial U_2}{\partial x} - \frac{\partial W_2}{\partial z} \right) + \mu'_3 \left( \frac{\partial V_2}{\partial x} - \frac{\partial U_2}{\partial y} \right)$$

$$q_1 = \frac{2\pi}{T} p' e^{-i\delta} \mathfrak{Z} \cos (\mathfrak{Z}, n_1); \quad q_2 = \frac{2\pi}{T} p' e^{-i\delta} \mathfrak{Z} \cos (\mathfrak{Z}, n_2)$$

$$\mathfrak{B}_1 = \mathfrak{B} \sqrt{1 + \frac{q_1}{\mathfrak{B}^2}}; \quad \mathfrak{B}_2 = \mathfrak{B} \sqrt{1 - \frac{q_2}{\mathfrak{B}^2}}$$

$$(25) \quad \begin{cases} F_1 = i H_1 \sin \psi_1 & F_2 = -i H_2 \sin \psi_2 \\ G_1 = -i H_1 \cos \psi_1 & G_2 = i H_2 \cos \psi_2. \end{cases}$$

§ 7. Den Differentialgleichungen

$$\Delta \varphi_r = 0, \quad \Delta \varphi_1 = 0, \quad \Delta \varphi_2 = 0$$

kann man Genüge leisten, indem man setzt

$$(26) \quad \begin{cases} \varphi_r = i D_r e^{i \psi_r}, & \varphi_1 = i D_1 e^{i \psi_1}, & \varphi_2 = i D_2 e^{i \psi_2}, \\ \psi_r = 2\pi \left( \frac{x \cos \theta_r + y \sin \theta_r}{l_r} \right), & \psi_1 = 2\pi \left( \frac{x \cos \theta_1 + y \sin \theta_1}{l_1} \right), \\ \psi_2 = 2\pi \left( \frac{x \cos \theta_2 + y \sin \theta_2}{l_2} - \frac{t}{T} \right), \\ l_r = l_1 = l_2 = \infty; \end{cases} \quad (30)$$

was nun aber die Grenzbedingungen anbetrifft, so fordern dieselben ohne weiteres

$$(27) \quad \frac{\sin \psi}{L} = \frac{\sin \psi_r}{L_r} = \frac{\sin \psi_1}{L_1} = \frac{\sin \psi_2}{L_2} = \frac{\sin \theta_r}{l_r} = \frac{\sin \theta_1}{l_1} = \frac{\sin \theta_2}{l_2}$$

woraus folgt

$$(28) \quad \psi_r = \pi - \psi, \quad \frac{\cos \theta_r}{l_r} = +i \frac{\sin \psi}{L}, \quad \frac{\cos \theta_1}{l_1} = \frac{\cos \theta_2}{l_2} = -i \frac{\sin \psi}{L}.$$

Endlich geben die Gleichungen (2') noch

$$(29) \quad \begin{cases} F \cos \psi + G \sin \psi = 0 \\ -F_r \cos \psi + G_r \sin \psi = 0. \end{cases}$$

Von den 13 Grenzgleichungen für  $x = 0$

$$\begin{array}{ll} 1. U + U_r = U_1 + U_2 & 4. \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U_r}{\partial x} = \frac{\partial U_1}{\partial x} + \frac{\partial U_2}{\partial x} \\ 2. V + V_r = V_1 + V_2 & 5. \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U_r}{\partial y} = \frac{\partial U_1}{\partial y} + \frac{\partial U_2}{\partial y} \\ 3. W + W_r = W_1 + W_2 & 6. \frac{\partial U}{\partial z} + \frac{\partial U_r}{\partial z} = \frac{\partial U_1}{\partial z} + \frac{\partial U_2}{\partial z} \\ 7. \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial V_r}{\partial x} = \frac{\partial V_1}{\partial x} + \frac{\partial V_2}{\partial x} & 10. \frac{\partial W}{\partial x} + \frac{\partial W_r}{\partial x} = \frac{\partial W_1}{\partial x} + \frac{\partial W_2}{\partial x} \\ 8. \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial V_r}{\partial y} = \frac{\partial V_1}{\partial y} + \frac{\partial V_2}{\partial y} & 11. \frac{\partial W}{\partial y} + \frac{\partial W_r}{\partial y} = \frac{\partial W_1}{\partial y} + \frac{\partial W_2}{\partial y} \\ 9. \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial V_r}{\partial z} = \frac{\partial V_1}{\partial z} + \frac{\partial V_2}{\partial z} & 12. \frac{\partial W}{\partial z} + \frac{\partial W_r}{\partial z} = \frac{\partial W_1}{\partial z} + \frac{\partial W_2}{\partial z} \\ 13. f_r = f_1 + f_2 & \end{array}$$

sind (5), (8), (11) mit (1), (2), (3) identisch, (6), (9), (12) geben identisch o, und (4) ist identisch mit (2) infolge der Gleichung (2'). Es bleiben uns also nur 6 Gleichungen übrig, die geben

$$(30) \left\{ \begin{aligned} F + F_r &= F_1 + F_2 + 2\pi i \frac{\sin \psi}{L} (D_r + D_1 + D_2) \\ G + G_r &= G_1 + G_2 + 2\pi \frac{\sin \psi}{L} (D_r - D_1 - D_2) \\ H + H_r &= H_1 + H_2 \\ (G - G_r) \frac{\cos \psi}{L} &= G_1 \frac{\cos \psi_1}{L_1} + G_2 \frac{\cos \psi_2}{L_2} + 2\pi i \frac{\sin^2 \psi}{L^2} (D_r + D_1 + D_2) \\ (H - H_r) \frac{\cos \psi}{L} &= H_1 \frac{\cos \psi_1}{L_1} + H_2 \frac{\cos \psi_2}{L_2} \\ D_r - D_1 - D_2 &= -i\mu'_1 T \left( H_1 \frac{\sin \psi_1}{L_1} + H_2 \frac{\sin \psi_2}{L_2} \right) \\ &\quad + i\mu'_2 T \left( H_1 \frac{\cos \psi_1}{L_1} + H_2 \frac{\cos \psi_2}{L_2} \right) \\ &\quad - i\mu'_3 T \left( G_1 \frac{\cos \psi_1}{L_1} - F_1 \frac{\sin \psi_1}{L_1} + G_2 \frac{\cos \psi_2}{L_2} - F_2 \frac{\sin \psi_2}{L_2} \right). \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichungen wollen wir auf drei Fälle anwenden, die am besten experimentell untersucht sind.

### § 8. Erster Fall: *polare Magnetisierung*.

Dann haben wir

$$(31) \quad \mu'_1 = p' \Im e^{-i\delta}; \quad \mu'_2 = 0, \quad \mu'_3 = 0;$$

bemerken wir aber noch, dass  $\psi_1, \psi_2$  nur sehr wenig von einander, d. h. auch von  $\psi'$  verschieden sind, so folgt nach Vernachlässigung von Gliedern mit  $p^2$ ,

$$(32) \left\{ \begin{aligned} q'_1 &= q'_2 = q' = \frac{2\pi}{T} p' \Im e^{-i\delta} \cos \psi' \\ \Re_1 &= \Re' (1 + \mu \cos \psi'); \quad \Re_2 = \Re' (1 - \mu \cos \psi') \\ \sin \psi_1 &= \sin \psi' (1 + \mu \cos \psi'); \quad \sin \psi_2 = \sin \psi' (1 - \mu \cos \psi') \\ \cos \psi_1 &= \cos \psi' \left( 1 - \mu \frac{\sin^2 \psi'}{\cos \psi'} \right); \quad \cos \psi_2 = \cos \psi' \left( 1 + \mu \frac{\sin^2 \psi'}{\cos \psi'} \right) \\ \mu &= \frac{1}{4} \frac{\Re_0^2}{T \Re'^2} p \Im e^{-i\delta} \end{aligned} \right.$$

und weiter, wenn man

$$\begin{cases} F = R \sin \psi; & G = -R \cos \psi \\ F_r = R_r \sin \psi; & G_r = R_r \cos \psi \end{cases}$$

setzt, und  $D_r$   $D_1$   $D_2$   $F_1$   $F_2$   $G_1$   $G_2$  eliminirt, gehen die Gleichungen (30) in

$$(34) \begin{cases} R + R_r = i \frac{\sin \psi}{\sin \psi'} \{H_1 (1 - \mu \cos \psi') - H_2 (1 + \mu \cos \psi')\} \\ R - R_r = i \frac{\cos \psi'}{\cos \psi} \left\{ H_1 \left( 1 + \mu \frac{\sin^2 \psi'}{\cos \psi'} \right) - H_2 \left( 1 - \mu \frac{\sin^2 \psi'}{\cos \psi'} \right) \right\} \\ H + H_r = H_1 + H_2 \\ H - H_r = \frac{\sin \psi}{\sin \psi'} \frac{\cos \psi'}{\cos \psi} \left\{ H_1 \left( 1 - \frac{\mu}{\cos \psi'} \right) + H_2 \left( 1 + \frac{\mu}{\cos \psi'} \right) \right\} \end{cases}$$

über.

§ 9. Ist nun das einfallende Licht in der Einfallsebene( $\parallel$ ), d. h.

$$R = 0, H = 1$$

oder senkrecht dazu polarisirt ( $\perp$ ), d. h.

$$R = 1, H = 0$$

so leitet man aus der Gleichung (34) mit Hilfe der Gleichung (25) und mit Vernachlässigung der Glieder mit  $\mu$  gegen die Einheit, die folgenden Werthe ab

$$(35) \begin{cases} (R_r)_{\parallel} = -i \mu \frac{\sin \psi' \sin 2 \psi}{\sin^2 (\psi + \psi') \cos (\psi - \psi')} & (R_r)_{\perp} = \frac{\operatorname{tg} (\psi - \psi')}{\operatorname{tg} (\psi + \psi')} \\ (H_r)_{\parallel} = -\frac{\sin (\psi - \psi')}{\sin (\psi + \psi')} & (H_r)_{\perp} = -i \mu \frac{\sin \psi' \sin 2 \psi}{\sin^2 (\psi + \psi') \cos (\psi - \psi')} \\ (R_1)_{\parallel} = i \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin (\psi + \psi')} & (R_1)_{\perp} = \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin (\psi + \psi') \cos (\psi - \psi')} \\ (H_1)_{\parallel} = \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin (\psi + \psi')} & (H_1)_{\perp} = -i \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin (\psi + \psi') \cos (\psi - \psi')} \\ (R_2)_{\parallel} = -i \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin (\psi + \psi')} & (R_2)_{\perp} = \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin (\psi + \psi') \cos (\psi - \psi')} \\ (H_2)_{\parallel} = \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin (\psi + \psi')} & (H_2)_{\perp} = i \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin (\psi + \psi') \cos (\psi - \psi')} \end{cases}$$

worin

$$\begin{aligned} F_1 &= R_1 \sin \psi' & F_2 &= R_2 \sin \psi' \\ G_1 &= -R_1 \cos \psi' & G_2 &= -R_2 \cos \psi' \end{aligned}$$

gesetzt ist.

$(H_r)_{\parallel}$  und  $(R_r)_{\perp}$  stellen den „gewöhnlichen“ reflectirten Strahl,  $(R_r)_{\parallel}$  und  $(H_r)_{\perp}$  die „magnetooptische“ Lichtcompo-

nenten dar. Ist nun unser Medium ein Metall, so sind  $\mu$ ,  $\sin \psi' \cos \psi'$



complex; das reflectirte Licht erscheint elliptisch polarisirt und die grosse Axe der Ellipse gegen das Incidenzazimuth gedreht; ist aber das betrachtete Medium durchsichtig, so müssen  $\mu$ ,  $\sin \psi'$ ,  $\cos \psi'$  reell genommen werden; das Licht ist wieder elliptisch polarisirt, es fällt aber die grosse Axe der Ellipse mit dem Incidenzazimuth zusammen.

Was nun das gebrochene Licht anbetrifft, so folgt für einen durchsichtigen Körper, wenn man von  $e^{i\Theta}$  zu  $\cos \Theta$  übergeht,

$$U \sin \psi' - V' \cos \psi' = 2 \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin(\psi + \psi')} \sin \frac{d}{2} \left( \frac{1}{L_2} - \frac{1}{L_1} \right) \cos \Theta'$$

$$W' = 2 \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin(\psi + \psi')} \cos \frac{d}{2} \left( \frac{1}{L_2} - \frac{1}{L_1} \right) \cos \Theta'$$

und

$$U' \sin \psi' - V' \cos \psi' = 2 \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin(\psi + \psi') \cos(\psi - \psi')} \cos \frac{d}{2} \left( \frac{1}{L_2} - \frac{1}{L_1} \right) \cos \Theta'$$

$$W' = -2 \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin(\psi + \psi') \cos(\psi - \psi')} \sin \frac{d}{2} \left( \frac{1}{L_2} - \frac{1}{L_1} \right) \cos \Theta'$$

$$d = x \cos \psi' + y \sin \psi'.$$

Daraus folgt, dass die Polarisationssebene des durchgehenden Lichtes um einen Winkel  $\varphi$  gedreht erscheint, worin

$$\varphi = \frac{d}{2} \left( \frac{1}{L_2} - \frac{1}{L_1} \right),$$

oder da

$$\frac{1}{L_1} = \frac{1}{L'} (1 - \mu \cos \psi')$$

$$\frac{1}{L_2} = \frac{1}{L'} (1 + \mu \cos \psi'),$$

so folgt

$$\varphi = \frac{d}{L'} \mu \cos \psi'$$

oder anders

$$(37) \quad \varphi = p \frac{\mathfrak{B}_0}{4} \frac{N'^2}{L_0^2} \mathfrak{S} \cos \psi' d.$$

worin

$$(38) \quad N' = \frac{\mathfrak{B}_0}{\mathfrak{S}'}$$

den Brechungsexponenten des Medium auf den Aether bezogen bedeutet. Man kann sich leicht überzeugen, dass auch bei constantem  $p$  gewissermaassen die Abhängigkeit  $\varphi$  von  $L_0$  mit den Beobachtungsergebnissen stimmt; es lässt sich aber

natürlich  $p$  auch als eine Function von  $L_0$  ansehen — dann stimmt die Formel für  $q$  mit den Versuchsergebnissen vollkommen.

§ 10. Zweiter Fall; äquatoriale Magnetisirung.

Jetzt ist

$$(39) \quad \mu_1 = 0, \mu_2 = p \Im e^{-i\delta}, \mu_3 = 0$$

zu setzen, woraus folgt, ganz dem Früheren analog,

$$(40) \quad \begin{cases} q_1 = q_2 = q' = \frac{2\pi}{T} p' \Im e^{-i\delta} \sin \psi' \\ \Re_1 = \Re' (1 + \mu \sin \psi'); & \Re_2 = \Re' (1 - \mu \sin \psi') \\ \sin \psi_1 = \sin \psi' (1 + \mu \sin \psi') & \sin \psi_2 = \sin \psi' (1 - \mu \sin \psi') \\ \cos \psi_1 = \cos \psi' \left(1 - \mu \frac{\sin^2 \psi'}{\cos^2 \psi'}\right) & \cos \psi_2 = \cos \psi' \left(1 + \mu \frac{\sin^2 \psi'}{\cos^2 \psi'}\right) \\ -2\pi i \mu_2' T \frac{\sin \psi}{L \cos \psi} \left(H_1 \frac{\cos \psi_1}{L_1} + H_2 \frac{\cos \psi_2}{L_2}\right) = -2i\mu \frac{\sin \psi' \cos \psi'}{\cos \psi} (H_1 + H_2) \end{cases}$$

und weiter nach der Lösung der Gleichung (30)

$$(41) \quad \begin{cases} (R_r)_{||} = +i\mu \frac{\sin \psi' \sin 2\psi}{\sin^2(\psi + \psi') \cos(\psi - \psi')} \operatorname{tg} \psi'; (R_r)_{\perp} = \frac{\operatorname{tg}(\psi - \psi')}{\operatorname{tg}(\psi + \psi')} \\ (H_r)_{||} = -\frac{\sin(\psi - \psi')}{\sin(\psi + \psi')} & (H_r)_{\perp} = -i\mu \frac{\sin \psi' \sin 2\psi}{\sin^2(\psi + \psi') \cos(\psi - \psi')} \\ (R_1)_{||} = i \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin(\psi + \psi')} & (R_1)_{\perp} = \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin(\psi + \psi') \cos(\psi - \psi')} \\ (H_1)_{||} = \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin(\psi + \psi')} & (H_1)_{\perp} = -i \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin(\psi + \psi') \cos(\psi - \psi')} \\ (R_2)_{||} = -i \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin(\psi + \psi')} & (R_2)_{\perp} = \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin(\psi + \psi') \cos(\psi - \psi')} \\ (H_2)_{||} = \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin(\psi + \psi')} & (H_2)_{\perp} = i \frac{\sin \psi' \cos \psi}{\sin(\psi + \psi') \cos(\psi - \psi')} \end{cases}$$

$$(42) \quad q = p \frac{\Re_0 N^2}{4 L_0^2} \Im \sin \psi' d.$$

Alle Schlüsse, die wir für die poläre Magnetisirung aus den Formeln gezogen haben, bleiben auch jetzt bestehen.

§ 11. Dritter Fall: normale Reflexion (Magnetisirung in einer beliebigen Richtung).

Jetzt ist

$$\psi = \psi_1 = \psi_2 = \pi; \psi_r = 0$$

zu setzen; dann folgt

$$\mu'_1 = p' \Im e^{-i\delta} \cos(\Im, x); \quad \mu'_2 = p' \Im e^{-i\delta} \cos(\Im, y);$$

$$\mu'_3 = p' \Im e^{-i\delta} \cos(\Im, z)$$

$$(43) \quad \eta' = \frac{2\pi}{T} p' \Im e^{-i\delta} \cos(\Im, x)$$

$$F = 0; \quad F_r = 0; \quad F_1 = 0 \quad F_2 = 0$$

$$G = R; \quad G_r = -R_r; \quad G_1 = iH_1; \quad G_2 = -iH_2$$

und die Gleichungen (30) gehen über in

$$R + R_r = iH_1 \frac{L_1}{L} - iH_2 \frac{L_2}{L} + \frac{2\pi i}{L} (D_r + D_1 + D_2)$$

$$D_r - D_1 - D_2 = -ip' \Im e^{-i\delta} T \left\{ \cos(\Im, y) \left( \frac{H_1}{L_1} + \frac{H_2}{L_2} \right) \right.$$

$$\left. - \cos(\Im, z) \left( \frac{G_1}{L_1} + \frac{G_2}{L_2} \right) \right\}$$

$$R - R_r = G_1 + G_2$$

$$R + R_r = G_1 \frac{L}{L_1} + G_2 \frac{L}{L_2}$$

$$H - H_r = H_1 \frac{L}{L_1} + H_2 \frac{L}{L_2}$$

$$H + H_r = H_1 + H_2,$$

von denen die ersten zwei  $D_r$  und  $D_1 + D_2$ , die übrigen vier aber  $R_r$ ,  $H_r$ ,  $H_1$ ,  $H_2$  bestimmen.

Weiter haben wir in diesem Falle

$$(44) \quad \begin{cases} \Re_1 = \Re (1 + \mu \cos(\Im, x)); & \Re_2 = \Re (1 - \mu \cos(\Im, x)) \\ \frac{L}{L_1} = \frac{\Re}{\Re'} (1 - \mu \cos(\Im, x)); & \frac{L}{L_2} = \frac{\Re}{\Re'} (1 + \mu \cos(\Im, x)), \end{cases}$$

und indem man der Kürze wegen

$$(45) \quad \frac{\Re}{\Re'} = n \quad \mu \cos(\Im, x) = \mu_1,$$

setzt, die Gleichungen

$$\begin{cases} R - R_r = i(H_1 - H_2) \\ R + R_r = in \{H_1(1 - \mu_1) - H_2(1 - \mu_1)\} \\ H + H_r = H_1 + H_2 \\ H - H_r = n \{H_1(1 - \mu_1) + H_2(1 + \mu_1)\}, \end{cases}$$

woraus sich leicht alle gesuchten Grössen bestimmen lassen.

Auf diese Weise bekommen wir

$$(47) \left\{ \begin{array}{ll} (R_r)_{||} = -i\mu \frac{2n}{(1+n)^2} \cos(\Im, x); & (R_r)_{\perp} = \frac{n-1}{n+1} \\ (H_r)_{||} = -\frac{n-1}{n+1} & (H_r)_{\perp} = -i\mu \frac{2n}{(1+n)^2} \cos(\Im, x) \\ (R_1)_{||} = i\frac{1}{1+n} & (R_1)_{\perp} = \frac{1}{1+n} \\ (H_1)_{||} = \frac{1}{1+n} & (H_1)_{\perp} = -i\frac{1}{1+n} \\ (R_2)_{||} = -i\frac{1}{1+n} & (R_2)_{\perp} = \frac{1}{1+n} \\ (H_2)_{||} = \frac{1}{1+n} & (H_2)_{\perp} = i\frac{1}{1+n}; \end{array} \right.$$

für ein durchsichtiges Medium beträgt wieder

$$(48) \quad q = p \frac{\Re_0 N^2}{4 L_0^2} \Im \cos(\Im, x) d.$$

Und diese Formel stimmt mit den Beobachtungen zusammen.

Zum Ende sei Folgendes bemerkt; für durchsichtige Körper ist immer  $\mu$  so klein, dass man kaum die Ellipticität des reflectirten Lichtes untersuchen kann. Darum müssen wir uns nur auf die Reflexion an den metallischen Oberflächen beschränken.

§ 12. Um unsere Theorie mit den Beobachtungen an Metallspiegeln vergleichen zu können, wollen wir drei Arten von Versuchen benutzen. Es liegen nämlich die Beobachtungen von Sissingh<sup>1)</sup> vor über die Reflexion an einem Eisenspiegel bei äquatorialer Magnetisirung; die Beobachtungen von Kaz<sup>2)</sup> über die poläre Reflexion an einem Stahlspiegel, und endlich Beobachtungen von du Bois<sup>3)</sup> über die normale Reflexion am Eisen, Nickel und Cobalt. Dazu können auch die Beobachtungen von Kundt<sup>4)</sup> und H. E. J. G. du Bois<sup>5)</sup> über die Drehung der Polarisationssebene des durchgehenden Lichtes in dünnen, durchsichtigen Fe-Ni-Co-Schichten beigefügt werden.

1) Sissingh, l. c.

2) Kaz, Over de terugkaatsing van het licht of magneten, Diss., Amsterdam, 1884. Beibl. 9. p. 275. 1885.

3) du Bois, Wied. Ann. 39, p. 25. 1890.

4) Kundt, Wied. Ann. 23. p. 228. 1884 u. 27. p. 191. 1886.

5) H. E. J. G. du Bois, Wied. Ann. 31. p. 941. 1887.

Für Metalle sind bekanntlich  $L'$ ,  $\sin \psi'$ ,  $\cos \psi'$  complex; wir setzen daher

$$(49) \quad \frac{L}{L'} = F e^{i\alpha}; \quad \cos \psi' = c e^{i\beta}; \quad \sin \psi' = \frac{\sin \psi}{F} e^{-i\alpha}.$$

woraus folgt, wie bekannt

$$(50) \quad \begin{cases} c^2 \cos 2s = 1 - \frac{\sin^2 \psi \cos 2\alpha}{F^2} \\ c^2 \sin 2s = \frac{\sin^2 \psi \sin 2\alpha}{F^2} \\ \operatorname{tg} \psi' = \frac{\sin \psi}{c F} e^{-i(\alpha + s)}; \end{cases}$$

weiter gibt die letzte der Gleichungen (32)

$$(51) \quad \begin{cases} \mu = \frac{1}{4} \frac{\mathfrak{B}_0^2}{T \mathfrak{B}^2} p \mathfrak{B} e^{-i\beta} = \frac{1}{4} \frac{\mathfrak{B}_0^2}{T \mathfrak{B}^2} \frac{\mathfrak{B}^2}{\mathfrak{B}^2} p \mathfrak{B} e^{-i\beta} = \frac{1}{2} \nu F^2 e^{i(2\alpha - \beta)} \\ \nu = \frac{1}{2} \frac{\mathfrak{B}_0^2}{T \mathfrak{B}^2} p \mathfrak{B}, \end{cases}$$

und ist dabei

$$c < 0, \quad F > 0, \quad \frac{\pi}{2} > \alpha > 0, \quad \frac{\pi}{4} > s > 0; \quad \pi > \psi > \frac{\pi}{2}.$$

Setzen wir weiter

$$(52) \quad \begin{cases} A_0 e^{i\Delta_0} = - \frac{\sin(\psi - \psi')}{\sin(\psi + \psi')} A_1 e^{i\Delta_1} = \frac{\operatorname{tg}(\psi - \psi')}{\operatorname{tg}(\psi + \psi')} \\ \operatorname{tg} f_0 = \frac{\cos \psi}{F c}; \quad \operatorname{tg} f_1 = \frac{c}{F \cos \psi} \end{cases}$$

so finden wir nach leichten Reductionen die Cauchy'schen Gleichungen

$$(53) \quad \begin{cases} A_0 = - \sqrt{\frac{1 + \operatorname{tg}^2 f_0 - 2 \operatorname{tg} f_0 \cos(\alpha + s)}{1 + \operatorname{tg}^2 f_0 + 2 \operatorname{tg} f_0 \cos(\alpha + s)}} \\ A_1 = + \sqrt{\frac{1 + \operatorname{tg}^2 f_1 - 2 \operatorname{tg} f_1 \cos(\alpha - s)}{1 + \operatorname{tg}^2 f_1 + 2 \operatorname{tg} f_1 \cos(\alpha - s)}} \\ \operatorname{tg} \Delta_0 = \sin(\alpha + s) \operatorname{tg} 2f_0 \quad \operatorname{tg} \Delta_1 = \sin(\alpha - s) \operatorname{tg} 2f_1 \\ \operatorname{tg}(\Delta_1 - \Delta_0) = \sin(\alpha + s) \operatorname{tg} 2 \operatorname{arctg} \frac{\sin^2 \psi}{c F \cos \psi}. \end{cases}$$

Dabei ist zu bemerken, dass  $\Delta_0 < 2f_0$ ,  $\Delta_1 < 2f_1$ ;  $\operatorname{tg} f_0 > 0$ ,  $\operatorname{tg} f_1 > 0$ ,  $\operatorname{tg} f_0 < 1$ ,  $\operatorname{tg} f_1 \leq 1$ ,  $2f_1 \leq \pi/2$ .

### § 13. Beobachtungen von Sissingh.

Setzen wir nun

$$(R_r)_{||} = M_0 e^{i\alpha_0}, \quad (H_r)_{\perp} = M_1 e^{i\alpha_1},$$

so folgt aus der Gleichung (41)

$$(54) \quad \begin{cases} M_0 e^{i m_0} = + i \mu \frac{\sin \psi' \sin 2 \psi}{\sin^2 (\psi + \psi') \cos (\psi - \psi')} \operatorname{tg} \psi' \\ M_1 e^{i m_1} = - i \mu \frac{\sin \psi' \sin 2 \psi}{\sin^2 (\psi + \psi') \cos (\psi - \psi')} \operatorname{tg} \psi' \\ M_0 = -M_1; m_0 = m_1. \end{cases}$$

Ferner beträgt

$$\sin(\psi + \psi') = \frac{\sin \psi \cos \psi}{F} e^{-i o} (1 + \operatorname{ctg} f_0 e^{i(o+s)})$$

$$\cos(\psi - \psi') = \frac{\cos^2 \psi}{F} e^{-i o} (\operatorname{tg}^2 \psi + \operatorname{ctg} f_0 e^{i(o+s)}),$$

oder indem man

$$(55) \quad \begin{cases} 1 + \operatorname{ctg} f_0 e^{i(o+s)} = r_1 e^{i \delta_1} \\ \operatorname{tg}^2 \psi + \operatorname{ctg} f_0 e^{i(o+s)} = r_2 e^{i \delta_2} \end{cases}$$

setzt, woraus folgt

$$(56) \quad \begin{cases} r_1^2 = 1 + \operatorname{ctg}^2 f_0 + 2 \operatorname{ctg} f_0 \cos(o+s); \\ r_2 = + \sqrt{\operatorname{tg}^4 \psi + \operatorname{ctg}^2 f_0 + 2 \operatorname{ctg} f_0 \operatorname{tg}^2 \psi \cos(o+s)} \\ \operatorname{tg} \delta_1 = \frac{\operatorname{ctg} f_0 \sin(o+s)}{1 + \operatorname{ctg} f_0 \cos(o+s)}; \quad \operatorname{tg} \delta_2 = \frac{\operatorname{ctg} f_0 \sin(o+s)}{\operatorname{tg}^2 \psi + \operatorname{ctg} f_0 \cos(o+s)}, \end{cases}$$

so lässt es sich leicht berechnen

$$(57) \quad \begin{cases} M_0 = -M_1 = \nu \frac{\sin \psi}{\cos^2 \psi} \frac{F^2}{c r_1^2 r_2} \\ m_0 = m_1 = 3o - s + \frac{\pi}{2} - \delta - 2\delta_1 - \delta_2. \end{cases}$$

Diese Formeln sind von derselben von Lorentz'schen Theorie nur durch den Glied  $-\delta$  in der Phase verschieden.

Aus den Werthen von Haupteinfallswinkel  $76^\circ 30,5'$  und von Hauptazimuth  $26^\circ 44'$  (für Spiegel II, auf welche sich die meisten Beobachtungen beziehen<sup>1)</sup>) lassen sich nun die Zahlen für  $F$  und  $o$

$$F = 4,022 \quad o = 51^\circ 52',$$

für das gelbe Licht (etwa Spectrallinie  $D$ ), und daraus folgende Werthe von  $s$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $f_0$ ,  $\Delta_0$  berechnen:

1) Sissingh, l. c. p. 136.

Tabelle 1.

$\pi - \psi$	$\delta$	$\delta_1$	$\delta_0$	$f_0$	$\Delta_0$
86°	1° 41'	52° 46'	11° 04'	0° 59'	1° 27'
82° 30'	1° 40'	52° 05'	18° 09,5	1° 50,5	2° 58'
76° 30,5	1° 36'	50° 54'	26° 44'	3° 17,5	5° 18'
71° 52'	1° 32'	50° 01,5	31° 27'	4° 23,5	7° 04,5
61° 30'	1° 19'	48° 09'	38° 42'	6° 43,5	10° 50'
51° 22'	1° 02,5	46° 28,5	43° 21'	8° 47'	14° 10,5
36° 10'	0° 36'	44° 24'	47° 54,5	11° 20'	18° 19'
24° 16,5	0° 17,5	43° 14'	50° 08'	12° 45,5	20° 39,5
12°	0° 04,5	42° 29'	51° 27'	13° 40'	22° 08,5
6°	0° 01'	42° 18'	51° 46'	13° 53,5	22° 30,5

Dann sind auch  $M_0/\nu$  und  $m_0 - \Delta_0 + \delta$  bestimmt. Nun ist unsere Formel für  $M_0$  (57) mit derselben von Lorentz identisch, und in der That fand Sissingh, dass  $\nu$  eine Constante ist. In dieser Hinsicht stimmt also unsere Theorie mit der Beobachtung vollkommen überein; was aber die Phase anbetrifft, so sind in der folgenden Tabelle die Werthe von  $m_0 - \Delta_0$  beobachtet und  $m_0 - \Delta_0 + \delta$  berechnet zusammengestellt

Tabelle 2.

$\pi - \psi$	$m_0 - \Delta_0$ (beob.)	$m_0 - \Delta_0 + \delta$ (ber.)	$\delta$	$m_0 - \Delta_0$ (ber.)
86°	$\pi + 29° 26'$	$\pi - 54° 08'$	- 83° 34'	$\pi + 29° 43'$
82° 30'	+ 24° 22'	- 61° 21,5	- 85° 43,5	+ 23° 03,5
76° 30,5	+ 14° 49'	- 69° 50'	- 84° 39'	+ 14° 35'
71° 52'	+ 10° 03'	- 74° 30,5	- 84° 33,5	+ 9° 54,5
61° 30'	+ 1° 49'	- 81° 33'	- 83° 22'	+ 2° 53'
51° 22'	- 1° 00'	- 85° 55'	- 84° 55'	- 1° 30'
36° 10'	- 5° 51'	- 90° 01,5	- 84° 10,5	- 5° 36,5
24° 16,5		- 91° 57'	- 84° 25,8'	- 7° 32'
12°		- 93° 01,5		- 8° 36,5
6°		- 93° 17,5		- 8° 52,5

Wie wir sehen, ergibt sich  $\delta$  in der That als constant, und stimmen die berechneten mit Hülfe eines Mittelwerthes von  $\delta$  Zahlen für  $m_0 - \Delta_0$  mit den beobachteten vollständig überein.

Der Mittelwerth von  $\nu$  beträgt bei  $\mathfrak{N} = 1400$

$$\nu = 1,494 \cdot 10^{-3}$$

#### § 14. Beobachtungen von Kaz.

Setzen wir jetzt, der Gleichung (35) gemäß

$$(58) \quad M e^{im} = -i\mu \frac{\sin \psi' \sin 2\psi}{\sin^2(\psi + \psi') \cos(\psi - \psi')}$$

und nehmen wir  $M$  als positiv, so folgt



$$(59) \quad \begin{cases} M = -v \cdot \frac{F}{\cos^3 \psi r_1^3 r_2} \\ m = 4o + \frac{\pi}{2} - \delta - 2\delta_1 - \delta_2 \end{cases}$$

oder anders

$$(60) \quad \begin{cases} m = m_0 + o + s \\ M = -\frac{o F}{\sin \psi} M_0. \end{cases}$$

Indem wir aus den Beobachtungen von Sissingh  $M_0$  und  $m_0$  kennen, berechnen wir leicht auch  $M$  und  $m$ .

Tabelle 3.

$\pi - \psi$	$M \cdot 10^3$	$m - A_0$	$M \cdot 10^3$ (reduc)
$86^\circ$	1,37	$\pi + 83^\circ 16'$	0,822
$82^\circ 30'$	2,19	$+ 76^\circ 35,5$	1,31
$76^\circ 30,5$	3,07	$+ 68^\circ 03$	1,84
$71^\circ 52$	3,49	$+ 63^\circ 18,5$	2,09
$61^\circ 30$	4,12	$+ 56^\circ 04$	2,47
$51^\circ 22$	4,21	$+ 51^\circ 24,5$	2,53
$36^\circ 10$	4,34	$+ 46^\circ 51,5$	2,60
$24^\circ 16,5$	3,89	$+ 44^\circ 37,5$	2,33
$12^\circ$	4,39	$+ 43^\circ 20$	2,63
$6^\circ$	4,23	$+ 43^\circ 00,5$	2,54

Nun aber sind  $M$  und  $M_0$  mit  $\mathfrak{S}$  proportional und es liegen uns die Beobachtungen von Kaz vor, die an einem Stahlspiegel und bei dem nicht vom Verfasser angegebenen Werthe von  $\mathfrak{S}$  (sei  $\mathfrak{S}_1$ ) angestellt worden sind. So beträgt bei Kaz z. B. bei  $\pi - \psi = 76^\circ$ ,  $M \cdot 10^3 = 1,66$ , bei  $\pi - \psi = 72^\circ$ ,  $M \cdot 10^3 = 1,98$ , bei  $\pi - \psi = 60^\circ$ ,  $M \cdot 10^3 = 2,6$  und bei  $\pi - \psi = 52^\circ$ ,  $M \cdot 10^3 = 2,76$ ; bemerken wir ferner, das die optischen Constanten von Eisen und Stahl nicht zu viel verschieden sind, so liegt die Vermuthung nahe dass

$$\frac{M(\text{beob.})}{M(\text{ber.})} = \text{const.} = \frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_1}$$

ist und in der That finden wir für

$$\left. \begin{array}{ll} \pi - \psi = 76^\circ & \frac{M(\text{beob.})}{M(\text{ber.})} = 0,54 \\ \pi - \psi = 72^\circ & 0,57 \\ \pi - \psi = 60^\circ & 0,63 \\ \pi - \psi = 52^\circ & 0,65 \end{array} \right\} \text{Mittel } 0,60..$$

Die letzte Columne der vorigen Tabelle (Tab. 3) gibt die reducirten für  $\mathfrak{Z} = \mathfrak{Z}_1$  Werthe von  $M \cdot 10^3$ . Daraus kann man auch durch Interpolation die Zahlen für  $M$  und  $m - \Delta_0$  berechnen, die den von Kaz benutzten Einfallswinkeln entsprechen.

In dieser Weise ist die Tabelle 4 berechnet, worin auch die Werthe von  $\Delta_1 - \Delta_0$  nach Kaz und die beobachteten  $M$  und  $m - \Delta_0$  zusammengestellt sind. Es ist aber zu bemerken, dass das, was Hr. Kaz als die Phase magnetischer Lichtcomponente angibt,  $m_k$ , in der That mit der wirklichen Phase  $m - \Delta_0$  durch die Gleichung

$$\pi - m_k + \Delta_1 - \Delta_0 = m - \Delta_0$$

verbunden ist. Somit bekommen wir

Tabelle 4.

$\pi - \psi$	$\pi - m_{kaz}$	$\Delta_1 - \Delta_0$	$M \cdot 10^3$ (beob.)	$M \cdot 10^3$ (ber.)	$m - \Delta_0$ (beob.)	$m - \Delta_0$ (ber.)
$84^\circ$	$\pi - 42^{0*}$	$144^\circ$	$0,721^*$	$1,10$	$\pi + 102^{0*}$	$\pi + 79^\circ 42'$
$80^\circ$	$- 40^{0*}$	$112^\circ$	$1,3^*$	$1,53^*$	$+ 72^*$	$+ 73^\circ 02'$
$76^\circ$	$- 34$	$90^\circ$	$1,66$	$1,84$	$+ 56$	$+ 68^\circ 03'$
$72^\circ$	$- 18$	$71^\circ$	$1,98$	$2,09$	$+ 53$	$+ 63^\circ 30'$
$68^\circ$	$- 6$	$57^\circ$	$2,00$	$2,24$	$+ 51$	$+ 60^\circ 36'$
$64^\circ$	$- 4$	$46$	$2,22$	$2,36$	$+ 42$	$+ 58^\circ 28,5'$
$60^\circ$	$+ 5$	$39$	$2,6$	$2,48$	$+ 44$	$+ 55^\circ 22'$
$56^\circ$	$+ 6,5$	$32$	$2,49$	$2,50$	$+ 38,5$	$+ 53^\circ 32'$
$52^\circ$	$+ 7^*$	$26$	$2,76^*$	$2,52$	$+ 33^*$	$+ 51^\circ 41,5'$
$46^\circ$	$+ 8,5^*$	$19$	$2,41^*$	$2,55$	$+ 27,5^*$	$+ 49^\circ 49'$
$40^\circ$	$+ 12^*$	$14$	$2,38^*$	$2,58$	$+ 26,0^*$	$+ 48^\circ 00,5'$

In den Tabellen sind mit einem \* die Zahlen bezeichnet, die etwas unsicher sind<sup>1)</sup>; übrigens scheinen die berechneten Amplituden ziemlich gut mit den beobachteten übereinzustimmen. Zwischen den Phasen aber ergibt sich ein Unterschied von

$$+ 8^\circ, + 10^\circ,5, + 8^\circ,5, + 16^\circ,5, + 11^\circ,5, + 15^\circ,$$

im Mittel etwa  $10^\circ$ , dessen Ursprung vielleicht in optischer Verschiedenheit von Eisen und Stahl zu suchen ist.

Allerdings scheint es uns kaum zu kühn zu sagen, dass auch für die polare Magnetisirung der Einklang unserer Theorie mit den Versuchsergebnissen im Grossen und Ganzen befriedigend ist.

#### § 15. Beobachtungen von du Bois.

Jetzt haben wir (vgl. Gl. 47)

1) Kaz, l. c. p. 77—78.

$$(61) \quad M' e^{im'} = -i\mu \frac{2n}{(1+n)^2} \cos(\Im, x)$$

$$(61) \quad n = \frac{\Im}{\mathfrak{G}} = F e^{i\phi}; \cos(\Im, x) = \cos \chi,$$

woraus folgt, wenn man

$$(62) \quad 1 + F e^{i\phi} = r_3 e^{i\delta_3}$$

setzt,

$$(63) \quad \begin{cases} M' = v \cdot \frac{F^2}{r_3^2} \cos \chi \\ m' = 3\phi - \frac{\pi}{2} - \delta - 2\delta_3 \end{cases}$$

$$(64) \quad r_3 = + \sqrt{1 + F^2 + 2F \cos \phi}; \quad \text{tg } \delta_3 = \frac{F \sin \phi}{1 + F \cos \phi}.$$

Ferner ist in diesem Falle nach den Gl. (53)

$$s = 0, \quad c = -1, \quad \text{tg } f_0 = \frac{1}{F}$$

$$(65) \quad A_0 = - \sqrt{\frac{1 + F^2 - 2F \cos \phi}{1 + F^2 + 2F \cos \phi}}, \quad \text{tg } A_0 = \sin \phi \text{ tg } 2f_0,$$

und für die Drehung  $\eta$  der grossen Axe der Ellipse im reflectirten Lichte finden wir

$$\text{tg } 2\eta = 2 \frac{A_0 M' \cos(m' - A_0)}{A_0^2 - M'^2}$$

oder angenähert nach den Gl. (63) und (65)

$$\eta = -v \cdot \cos \chi \cdot \frac{F^2 \cos(m' - A_0)}{\sqrt{(1 + F^2)^2 - 4F^2 \cos^2 \phi}}$$

oder anders

$$(66) \quad \begin{cases} \eta = -\varrho \cdot \frac{F^2 \cos(m' - A_0)}{\sqrt{(1 + F^2)^2 - 4F^2 \cos^2 \phi}} \cdot \frac{1}{L_0} \cdot \Im \cos \chi \\ \varrho = \frac{L_0 v}{\Im} = \frac{1}{2} p \frac{\mathfrak{G}_0^2}{\mathfrak{G}^2}. \end{cases}$$

Mit den früheren Daten für  $F$  und  $\phi$  berechnen wir

$$\delta_3 = 42^\circ 14', \quad 5; \quad A_0 = 22^\circ 38'; \quad m' = 65^\circ 22' \quad m' - A_0 = 42^\circ 44'.$$

Daraus folgt, dass die Drehung beim Eisen negativ ist, was mit den Beobachtungen im Einklange steht. Ferner hängt bei uns  $\eta$  von  $\Im \cos \chi$  in der Weise ab, die H. E. J. G. du Bois experimentell gefunden hat.

Setzt man ferner mit du Bois

$$(67) \quad \eta = K \cdot \Im \cos \chi,$$

worin  $K$  die Benennung „Kerr'sche Constante“ bekommen hat, so ist

$$(68) \quad K = -\varrho \cdot \frac{1}{L_0} \frac{F^3 \cos(m' - A_0)}{\sqrt{(1 + F^2)^2 - 4F^2 \cos^2 o}}.$$

Für Eisen beträgt  $K$  in Minuten  $-0,0130^1)$  für gelbes Licht, oder im Bogenmaass

$$K = -3,77 \cdot 10^{-6};$$

daraus berechnen wir

$$\varrho = +7,60 \cdot 10^{-11}.$$

§ 16. *Beobachtungen im durchgehenden Lichte.* (Kundt und du Bois.) Es sei eine sehr dünne Schicht von Fe, Ni, Co gegeben. Bei einer normalen Incidenz bekommen wir für den gebrochenen Strahl die Formeln (47), die zu den folgenden Ausdrücken für die Schwingungscomponenten führen

$$U' \sin \psi' - V' \cos \psi' = \frac{1}{r_3} e^{i\left(\frac{\pi}{2} - \delta_3\right)} \cdot e^{\Theta_1} - \frac{1}{r_3} e^{i\left(-\frac{\pi}{2} - \delta_3\right)} \cdot e^{\Theta_2}$$

$$W' = \frac{1}{r_3} e^{-i\delta_3} \cdot e^{\Theta_1} + \frac{1}{r_3} e^{-i\delta_3} \cdot e^{\Theta_2},$$

$$\Theta_1 = 2\pi i \left( \frac{d}{L_1} - \frac{t}{T} \right), \quad \Theta_2 = 2\pi i \left( \frac{d}{L_2} - \frac{t}{T} \right)$$

oder

$$\Theta_1 = -\frac{2\pi d F}{L} \left\{ \sin o - v \cos \chi \cdot F^2 \sin(3o - \delta) \right\}$$

$$+ 2\pi i \frac{d F}{L} \left\{ \cos o - v \cos \chi \cdot F^2 \cos(3o - \delta) \right\}$$

$$\Theta_2 = -2\pi \frac{d F}{L} \left\{ \sin o + v \cos \chi \cdot F^2 \sin(3o - \delta) \right\}$$

$$+ 2\pi i \frac{d F}{L} \left\{ \cos o + v \cos \chi \cdot F^2 \cos(3o - \delta) \right\}.$$

Wenn man nun von der exponentialen Function zu der trigonometrischen übergeht, und den Absorptionsunterschied von zwei circularpolarisirten Strahlen ausser Acht lässt, so findet man für die Schwingungscomponenten in resp. senkrecht zu der Einfallsebene

1) H. E. J. G. du Bois, Wied. Ann. 39. p. 38. 1890.

$$\frac{2}{r_3} e^{-2\pi \frac{dF}{L} \sin o} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{dF}{L} \cos o - \frac{t}{T} \right) - \delta_3 \right] \cdot \sin \left[ \nu \cos \chi \frac{2\pi d}{L} F_3 \cos (3o - \delta) \right]$$

$$\frac{2}{r_3} e^{-2\pi \frac{dF}{L} \sin o} \cos \left[ 2\pi \left( \frac{dF}{L} \cos o - \frac{t}{T} \right) - \delta_3 \right] \cdot \cos \left[ \nu \cos \chi \frac{2\pi d}{L} F_3 \cos (3o - \delta) \right]$$

woraus sich ergibt für die Drehung der Polarisationssebene des durchgehenden Lichtes

$$(69) \quad \varphi = \varrho \frac{2\pi d \mathfrak{B}_0}{L_0^2 \mathfrak{B}} F^3 \cos (3o - \delta) \mathfrak{J} \cos \chi,$$

und beträgt nahezu

$$\frac{\mathfrak{B}_0}{\mathfrak{B}} = 1,$$

wenn das Metall sich in der Luft befindet.

Ferner berechnet sich  $3o - \delta$  für gelbes Licht zu  $240^\circ 1'$ , also ist

$$\cos (3o - \delta) < 0,$$

und  $\varphi$  daher *negativ*. Das bedeutet, dass die Drehung gegen die Richtung der Bewegung der Uhrzeiger vor sich geht, wenn man sie von der Seite der positiven  $x$ -Axe betrachtet. Bekanntlich aber geschehen die Drehungsbeobachtungen in der Weise, dass man sich in den Weg des durchgehenden Lichtes stellt und die Drehungen von der Seite der *negativen*  $x$ -Axe ansieht; demzufolge erscheinen die Drehungen *positiv* und in der Bewegungsrichtung des Uhrzeigers, was schon lange experimentell gefunden ist.

Bei dieser neuen Definition von  $\varphi$  lautet unsere Gleichung

$$(70) \quad \varphi = -\varrho \frac{2\pi d \mathfrak{B}_0}{L_0^2 \mathfrak{B}} F^3 \cos (3o - \delta) \mathfrak{J} \cos \chi.$$

Setzen wir ferner

$$(71) \quad \varphi = \Psi \cdot d \cdot \mathfrak{J} \cos \chi,$$

so folgt

$$(72) \quad \Psi = -\varrho \frac{2\pi \mathfrak{B}_0}{L_0^2 \mathfrak{B}} F^3 \cos (3o - \delta),$$

und für diese Grösse hat du Bois den Namen „Kundt'sche Constante“ vorgeschlagen.

Nach Beobachtungen von Kundt berechnet du Bois für Eisen und  $L_0 = 0,656.10^{-4}$  cm.

$$\Psi = + 2,63 \text{ C. G. S.}^1)$$

Wolle man nun denselben Werth von  $\Psi$  auch für die Linie  $D$  vorbehalten, so kann man wieder die Grösse  $\rho$  berechnen. Es ergibt sich

$$\rho = + 2,58 \cdot 10^{-11},$$

d. h. etwa drei Mal kleiner, als früher. Diese Thatsache scheint uns ganz natürlich, da sich z. B. ergibt für sehr dünne Eisen und Kobalt Schichten  $F \cos o = 2,72$  resp.  $2,76^2)$ , während Drude<sup>3)</sup> aus der Reflexion an massiven Spiegeln für dieselben Metalle 2,36 resp. 2,12 gefunden hat.

§ 17. Zu dem Ende wollen wir noch einige Bemerkungen über den Zusammenhang der oben studirten Erscheinungen mit dem Hall'schen Phänomen aussprechen.

Nach Lorentz wird das Zeichen von  $p$  (also auch von  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\rho$ ) durch das Zeichen der Hall'schen Constante bestimmt. Nun ist aber dieselbe für Eisen *positiv* (wie auch für Kobalt und Stahl), für Nickel aber *negativ*.<sup>4)</sup> Weiter lassen sich auch  $o$  für diese Metalle aus den Beobachtungen von Drude berechnen. Es ist nämlich

Fe	$F \cos o = 2,36,$	$F \sin o = 3,20,$	$F = 3,98,$	$o = 53^\circ 35',5$
Ni	1,79	3,32	3,77	$61^\circ 40'$
Co	2,12	4,03	4,55	$62^\circ 15'$

woraus folgt

	$f_0$	$\Delta_0$	$3o$
Fe	$14^\circ 6'$	$23^\circ 20,5$	$160^\circ 46,5'$
Ni	$14^\circ 51'$	$26^\circ 02$	$185^\circ 00'$
Co	$12^\circ 24$	$22^\circ 14,5$	$186^\circ 45'$

Setzt man nun in dem Ausdrucke von  $\Psi$   $\delta = 0$ , wie das der Lorentz'schen Theorie entspricht, so folgt für alle drei Metalle  $\cos 3o < 0$ ; das Zeichen von  $\Psi$  hängt dadurch allein vom Zeichen von  $\rho$  ab. Den Beobachtungen zufolge ist  $\Psi$  bei Ni, Fe, Co *positiv*; es muss daher auch  $\rho$  positiv sein und dies Zeichen von  $\rho$  mit demselben der Hall'schen Constante keineswegs übereinstimmen.

1) H. E. J. G. du Bois, Wied. Ann. **31**. p. 969. 1887.

2) du Bois u. Rubens, Wied. Ann. **41**. p. 521. 1890.

3) Drude, Wied. Ann. **39**. p. 537. 1890; **42**. p. 189. 1891.

4) Nernst, Wied. Ann. **31**. p. 775. 1887.

Was aber unsere Theorie anbetrifft, so stehen die magneto-optischen Erscheinungen von dem Hall'schen Phänomen vollständig abgesondert und zwischen der Hall'schen Constante und den magneto-optischen  $K$  und  $\Psi$  ist kein Zusammenhang vorhanden. Indessen sind alle diese Erscheinungen durch eine und dieselbe Ursache — die Magnetisirung — hervorgerufen; da nun für das Kerr'sche Phänomen und die magnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes eine Proportionalität mit  $\mathfrak{S}$  als experimentell nachgewiesen zu betrachten ist, so scheint uns höchst wahrscheinlich, dass dasselbe auch für das Hall'sche Phänomen der Fall ist.

§ 18. Bezeichnen wir mit  $h$  die Hall'sche Constante, so wurde früher angenommen, dass

$$h \propto \mathfrak{S}$$

mit wachsendem  $\mathfrak{S}$  zunimmt, und zwar dem Werthe von  $\mathfrak{S}$  genau proportional. Nun haben v. Ettingshausen und Nernst<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass dieses Gesetz der Wirklichkeit nicht entspricht, und dass daher  $h$  nicht mehr von  $\mathfrak{S}$  unabhängig ist. So bleibt z. B.  $h$  bei Bi nahezu constant, wenn  $\mathfrak{S}$  sich von 7,63 bis 1000 ändert, und bei weiterem Wachsen von  $\mathfrak{S}$  nimmt es ab; ebenso bei Ni, wenn  $\mathfrak{S}$  von 1550 bis 15850 zunimmt, nimmt  $h$  ziemlich regelmässig ab.

Wollen wir die Voraussetzung machen, es sei das Hall'sche Phänomen der Magnetisirung proportional, so müssen wir setzen

$$(73) \quad h \mathfrak{S} = \Gamma \cdot \mathfrak{S},$$

worin  $\Gamma$  eine neue Constante bedeutet.

Bei den Beobachtungen über das Hall'sche Phänomen wird bekanntlich eine dünne Metallplatte senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien gestellt, d. h. sie wird transversal magnetisirt. Ist nun  $k$  die magnetische Susceptibilität des Mediums (des Metalls), so gilt für transversale Magnetisirung die bekannte Relation

$$(74) \quad \mathfrak{S} = \frac{k}{1 + 4\pi k} \mathfrak{H}.$$

Für den Fall eines sehr schwach para- oder diamagnetischen

1) v. Ettingshausen u. Nernst, Wiener Ber. 94. p. 560. 1886.



Körpers, ist  $k$  sehr klein, und es lässt sich daher die Gl. (74) einfach schreiben

$$(75) \quad \mathfrak{S} = k \mathfrak{H}.$$

Es scheint uns sehr wahrscheinlich, dass Bi, gerade wie die magnetischen Metalle, ein Magnetisirungsmaximum bei sehr grossem  $\mathfrak{H}$  besitzt; das hat schon Plücker im Jahre 1854 behauptet<sup>1)</sup>; ist nun das wirklich so, so muss für dieses Metall  $k$  bei kleinen  $\mathfrak{H}$  constant sein und später für grössere  $\mathfrak{H}$  abnehmen. Da aber aus den Gl. (73) und (75) für Wismuth folgt

$$h = \Gamma \cdot k,$$

so muss auch  $h$  denselben Verlauf zeigen, und das Product

$$h \mathfrak{H} = \Gamma \mathfrak{S}$$

nach einem Maximum streben. Dass das eben der Fall ist, wird durch die folgende Tabelle bestätigt, die ich aus der Abhandlung von v. Ettingshausen und Nernst entnehme:

Tabelle 5.

Wismuth.

$\mathfrak{H}$	$h$	$h \mathfrak{H} = \Gamma \mathfrak{S}$	$\mathfrak{H}$	$h$	$h \mathfrak{H} = \Gamma \mathfrak{S}$
7,08	- 7,63	- 54	1432	- 7,57	- 10840
14,50	7,59	110	3343	6,43	21490
37,01	7,58	280	4222	5,84	24660
66,6	7,57	504	6590	4,69	30910
108,6	7,60	825	7145	4,35	31090
168,7	7,62	1285	8140	4,15	33780
177	7,57	1340	9190	3,76	34550
371	7,80	2894	13800	2,39	32930
694	7,82	5427	16290	2,01	32680

Es scheint also unsere Behauptung allgemein für Bi der Wirklichkeit nicht zu widersprechen.

Wenden wir uns jetzt zum Nickel. Für dieses Metall nehmen wir

$$(76) \quad h = \Gamma \cdot \frac{k}{1 + 4\pi k}$$

und wollen einen Versuch, den Werth von  $k$  zu berechnen, machen. Bekanntlich fand Rowland<sup>1)</sup>, dass Nickel bei einer

1) Plücker, Pogg. Ann. **91**. p. 1. 1854.

2) Rowland, Phil. Mag. (4), **46**. p. 140. 1873; (4), **48**. p. 321. 1874.

longitudinalen Magnetisirung schon bei  $\S < 200$  ein Magnetisirungsmaximum erreicht und für dieses Maximum ist der Werth

$$\S \text{ max.} = 500$$

angegeben. Daraus folgt, dass für  $\S > 1000$  man  $h$  aus der Gleichung

$$(77) \quad \S \text{ max.} = 500 = h \S$$

berechnen kann. In der Tabelle 6 habe ich die Werthe von  $h$  und  $\S$  von v. Ettingshausen und Nernst mit dem aus der Gl. (77) berechneten Werthe von  $k$  und  $h/1 + 4\pi k$  zusammengestellt. Die letzte Columnne gibt die Grösse von  $I$  an.

Tabelle 6.

Nickel					
$\S$	$h$	$I\S$	$k$	$\frac{k}{1 + 4\pi k}$	$I$
1550	- 0,02420	- 37,51	0,323	0,0638	- 0,38
3970	0,02230	88,48	0,126	0,0488	0,46
5750	0,02050	120,9	0,087	0,0425	0,48
8500	0,01486	126,2	0,059	0,0339	0,44
11300	0,01084	122,5	0,044	0,0283	0,38
15850	0,00823	130,4	0,032	0,0228	0,36
					0,425

Wie wir sehen, erscheint wirklich  $I$  nahezu constant. Bei Co, Fe, Sb, ergab sich die Abnahme von  $h$  weit weniger regelmässig; es tritt sogar zunächst ein geringes Ansteigen der Werthe von  $h$  bis zu einer gewissen Feldstärke, etwa 5000 bis 6000 c. g. s., und nur später nimmt  $h$  mit wachsender Scheidekraft ab.<sup>1)</sup> Bemerkenswerth ist jedoch, dass ein solches Verhalten von  $h$  bei Stahl nicht stattfindet und  $h$  nimmt bei diesem Metall immer ab. Wir glauben daher die Ursache dieser Unregelmässigkeit in einigen Nebenumständen suchen zu dürfen. Vielleicht ist dabei der Einfluss der sogenannten „thermomagnetischen“ Ströme nicht ohne Bedeutung.<sup>2)</sup>

Kasan, im December 1891.

1) v. Ettingshausen und Nernst, l. c., p. 584—586.

2) Die Bemerkungen, welche den Inhalt des § 18 bilden, wurden schon im Jahre 1888 in russischer Sprache veröffentlicht.

IV. *Bemerkungen zur Abhandlung des*  
*Hrn. E. Cohn „Zur Electrodynamik der Leiter“<sup>(1)</sup>;*  
*von D. A. Goldhammer.*

In der genannten sehr interessanten Abhandlung findet Hr. Cohn auf Grund einer Vergleichung der Maxwell'schen Lichttheorie mit den Versuchsergebnissen, dass dieselbe die Erklärung der Durchstrahlung der Leiter versagt, und schliesst mit den Worten: „ich weiss nicht anzugeben, wo die bessernde Hand anzulegen ist, ohne dass zugleich der Theil des Fundamentes gefährdet würde, auf dem bereits ein mächtiges Gebäude ruht; aber ich glaube, dass es für die Fortführung des Baues schon nützlich sein kann, wenn zunächst die vorgebrachten Bedenken anerkannt, — oder widerlegt werden.“

Da ein solcher Schluss für die ganze moderne Optik von hervorragendster Bedeutung ist, so erlaube ich mir in den folgenden Zeilen zu zeigen zu versuchen, dass die Widersprüche der Theorie mit der Erfahrung gar nicht so tiefgehend und für die Grundlagen der Maxwell'schen Lichttheorie bedenklich sind, wie es scheint, und dass diese Theorie nicht einer Verbesserung, sondern vielleicht nur einer klaren Auseinandersetzung und weiteren Entwicklung bedarf.

1. Es sei  $D$  die Dielectricitätsconstante,  $k$  der spezifische Widerstand eines isotropen Körpers, beide electrostatisch C. G. S. gemessen; nehmen wir der Einfachheit halber die magnetische Permeabilität (electromagnetisch gemessen) gleich Eins, so enthalten nur die folgenden Gleichungen der Maxwell'schen Theorie die spezifischen Constanten des Mediums<sup>2)</sup>

$$(1) \quad f = \frac{D}{4\pi} P, \quad g = \frac{D}{4\pi} Q, \quad h = \frac{D}{4\pi} R$$

$$(2) \quad p = \frac{P}{k}, \quad q = \frac{Q}{k}, \quad r = \frac{R}{k}$$

1) E. Cohn, Wied. Ann. 45. p. 55. 1892.

2) Maxwell, Treatise 2. § 608, 609 Sec. ed. Wir behalten die Maxwell'schen Bezeichnungen; bei uns sind  $P, \dots, f, \dots, p, \dots$  electrostatisch gemessen.

Es entsteht die Frage, inwieweit  $D$  und  $k$  wirklich als physikalische Constanten des Mediums zu betrachten sind, d. h. inwieweit  $D$  eine positive absolute Zahl,  $k$  eine positive Grösse von der Dimension — Zeit — darstellen können. Dazu müssen wir uns erinnern, in welcher Weise  $D$  und  $k$  in die Gleichungen (1) und (2) eingeführt worden sind.

2. Nun sagt Maxwell über  $D$ <sup>1)</sup>: „it is defined as the ratio of the capacity of an accumulator when its dielectric is the given substance to its capacity, when the dielectric is a vacuum“ und über den Leitungsstrom ( $p, q, r$ ):<sup>2)</sup> „the laws of conduction as the result of electromotive force ( $P, Q, R$ ), were established by Ohm“.

Daraus geht unmittelbar hervor, dass  $D$  und  $k$  einen *physikalischen Sinn nur für die Erscheinungen haben, die sich mit der Zeit gar nicht ändern*, also nur für einen stationären Zustand des Mediums. Wir können sagen, dass in diesem Falle die Periode der Zustandsänderung  $T$  unendlich, oder practisch nur ziemlich gross ist: es müssen daher die Maxwell'schen Gleichungen mit diesen Erscheinungen im Einklange stehen und das thun sie bekanntlich.<sup>3)</sup>

3. Haben wir aber mit den schnellen (z. B. Licht-) Schwingungen im Medium zu thun, so verlieren  $D$  und  $k$  ganz und gar ihre frühere physikalische Bedeutung; wir haben keinen Beweis dafür, dass auch in diesem Falle die Gleichungen (1) und (2) *überhaupt bestehen bleiben*. Will man nun dieselben immer benutzen, so werden offenbar dabei, *wenn auch implicite*, mindestens *zwei Hypothesen* in die Theorie eingeführt, die möglichst allgemein aufgefasst lauten

$$(3) \quad D = f(T), \quad k = \varphi(T),$$

worin  $f$  und  $\varphi$  als die rein empirisch gegebenen, oder als durch einige besondere Hülfssannahmen näher zu bestimmende Functionen zu betrachten sind.

Dadurch wird auch die Relaxationszeit  $T$

$$T = \frac{Dk}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} f(T) \cdot \varphi(T) = \psi(T).$$

1) Maxwell, l. c. 1. § 52.

2) ibid. 2. § 609.

3) Vgl. E. Cohn, l. c. p. 60, 61; Ziffer 2 und 3.

Nur mit Hülfe dieser Hypothesen kann die „Optik einer Schwingungszahl“ aufgebaut werden; dabei ist aber  $D$  nicht mehr eine Dielectricitätsconstante,  $k$  nicht mehr ein specifischer Widerstand, sondern für jedes  $T$  nur die Coefficienten der Differentialgleichungen der Bewegung; als solche können  $D$  und  $k$  negativ so gut wie positiv, imaginär so gut wie reell werden.

4. Anders steht die Sache, wenn wir über „einen aperiodischen Energieverlust“ des Mediums sprechen wollen. Hier giebt es keine Schwingungsperiode, obgleich die erwähnte Erscheinung nicht minder nicht als stationär anzusehen ist. Will man nun auch in diesem Falle immer die Gleichung (1) bestehen lassen, so macht man offenbar damit *zwei neue* Hypothesen von ganz anderer Art, als die Hypothesen (3). Die Relaxationszeit  $T = D \cdot k / 4\pi$  — durch diesen Vorgang definirt — kann im allgemeinen mit den Werthen

$$T\infty = \frac{D\infty k\infty}{4\pi}, \text{ resp. } T = \psi(T)$$

gar nichts zu thun haben. Für diesen Vorgang ist  $T$  wirklich „eine absolute Constante des Mediums“, eine positive Zahl, obgleich die Gleichungen (1) und (2) im Kern richtig bleiben können.

Nun hielt aber Hr. Cohn selbst (mit Hrn. Arons zusammen)<sup>1)</sup> für nöthig experimentell zu beweisen, dass für manche schlecht leitende Flüssigkeiten die Grösse  $k$ , die im Ausdrucke  $T$  (für den aperiodischen Vorgang) „als Widerstand erscheint, identisch ist mit dem Widerstand, der aus Messungen am stationären Strom definirt ist“. Warum soll man nun ohne Beweis fordern, dass  $D$  und  $k$  in der Formel

$$T = \frac{Dk}{4\pi}$$

für einen aperiodischen Vorgang mit denselben in der Gleichung

$$T = \psi(T)$$

identisch seien?

5. Es bleibt uns zu untersuchen übrig, inwieweit die Theorie quantitativ mit der Erfahrung im Widerspruch steht.

1) Cohn u. Arons, Wied. Ann. 28. p. 471. 1886.

Zu diesem Zweck bemerken wir, dass für die Lichtschwingungen z. B.  $P$  genügt der Gleichung

$$\frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta P - \frac{4\pi}{kD} \frac{\partial P}{\partial t}$$

$$\mathfrak{B}^2 = \frac{\mathfrak{B}_0^2}{D},$$

worin  $\mathfrak{B}_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Aether bedeutet. Für eine ebene Transversalwelle, die sich in einem unbegrenzten Medium mit der Geschwindigkeit  $\mathfrak{B}$  fortpflanzt, finden wir wie bekannt

$$\frac{\mathfrak{B}_0^2}{\mathfrak{B}^2} = D + i \frac{2T}{k}$$

$$i = \sqrt{-1};$$

es wird daher auch  $\mathfrak{B}$  keine physikalische Grösse.

Setzen wir ferner

$$\frac{\mathfrak{B}_0^2}{\mathfrak{B}^2} = F^2 e^{2i\phi},$$

so folgt

$$D = F^2 \cos 2\phi, \quad \frac{2T}{k} = F^2 \sin 2\phi,$$

worin  $F$  und  $\phi$  die bekannten optischen Constanten des Mediums bedeuten. Man pflegt  $F \cos \phi = N$  den Brechungs-,  $F \sin \phi = K$  den Absorptionscoefficienten zu nennen; dann haben wir

$$(4) \quad \begin{cases} N^2 - K^2 = D \\ 2NK = \frac{2T}{k} \end{cases}$$

und dies sind in etwas mehr brauchbarer Form die Gleichungen (6) und (7) der citirten Abhandlung von Hrn. Cohn.

6. Für Metalle und Lichtstrahlen ist immer  $K > N$ , also  $D$  negativ; bei  $F > 0$  ist  $\cos 2\phi < 0$ ,  $\phi > 45^\circ$ ; bekanntlich liegt der Werth von  $\phi$  zwischen  $45^\circ$  und  $90^\circ$ ;  $\phi > 90^\circ$  kann sicher nicht betragen, sonst wäre  $K$  negativ, was unmöglich ist. Da nun weiter  $D$  und  $k$  Functionen von  $T$  sind, so ist das auch für  $N, K, F, \phi$  der Fall. Es kann aber für gewisse Werthe von  $T$   $\phi < 45^\circ$  werden; dann ist  $D > 0$ ,  $N > K$ . In Bezug auf die Lichtschwingungen unterscheiden sich verschiedene Media nur dadurch, dass in einigen  $N > K$  ins Bereich des sichtbaren Spectrums, in anderen aber ausser demselben

fällt. Ist ferner  $k$  sehr gross, so ist  $K$  sehr klein, *wenn nur  $T$  nicht unendlich wird*; dann haben wir die Maxwell'sche Beziehung

$$N^2 = D$$

für jedes  $T$  richtig; diese Eigenschaft besitzen die meisten Dielectrica. Es kann aber wohl geschehen, dass  $k$  für  $T$ , welches den Lichtschwingungen entspricht, sehr gross resp. sehr klein im Vergleich mit  $k_\infty$  wird: der erste Fall entspricht den Erscheinungen in Electrolyten, der zweite denselben in einigen Dämpfen, die für stationäre Zustände Isolatoren sind, für die Lichtschwingungen aber die Bedingung

$$N^2 = D$$

nicht erfüllen.

Wir haben überhaupt kein Recht zu glauben, dass  $D$  und  $k$  von derselben Grössenordnung mit  $D_\infty$ ,  $k_\infty$  sind; und das ist wirklich nicht der Fall, was ja auch absolut Nichts gegen die electromagnetische Lichttheorie spricht.

7. Die Abhängigkeit  $D = f(T)$ ,  $k = \varphi(T)$  zu finden ist die Aufgabe einer Theorie der Dispersion und Absorption des Lichtes. Ich werde bald einen Versuch in dieser Richtung in diesen Annalen veröffentlichen. Jetzt bemerke ich nur Folgendes:

Aus den Gleichungen (4) leiten wir ab:

$$N^2 = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{D^2 + \frac{4T^2}{k^2}} + D \right\}, \quad N^2_\infty - K^2_\infty = D_\infty,$$

$$K^2 = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{D^2 + \frac{4T^2}{k^2}} - D \right\}, \quad 2 N_\infty K_\infty = \lim_{T=\infty} \frac{2T}{k},$$

und schliessen daraus, dass  $N^2_\infty$  und  $K^2_\infty$  von der Ordnung  $\infty$  sind, falls  $D_\infty$  und  $k_\infty$  endlich bleiben. Wie bekannt ist das letztere wirklich der Fall. Daraus kommt, dass *für die Leiter*

$$(5) \quad \frac{1}{k_\infty} = \lim_{T=\infty} \frac{NK}{T},$$

für die Nichtleiter

$$(6) \quad 0 = \lim_{T=\infty} \frac{NK}{T},$$

und *dieser Bedingung muss jede richtige Dispersionstheorie Genüge leisten.*



8. Wir kennen nur eine electromagnetische Dispersions-, resp. Absorptionstheorie, die Theorie von Hrn. Kolaczek<sup>1)</sup>, und in derselben ist die Bedingung (5) gerade nicht erfüllt; für  $T = \infty$  bekommt man nämlich *endliche* Werthe von  $N_\infty$  und  $K_\infty$ , also  $k_\infty = \infty$  für *alle* Körper, was den Thatsachen nicht gerecht wird.

Dem Gesagten zufolge glauben wir mit einer Behauptung schliessen zu dürfen. die Hr. Cohn in weit engerem Sinne im Anfange seiner Abhandlung gestellt hat:

„Bezüglich aller Körper, der Leiter ebenso gut wie der Isolatoren, haben wir in der Maxwell'schen Electrodynamik die sicheren Grundlagen unserer Erkenntniss gewonnen.“

Kasan, 10./22. Februar 1892.

1) Kolaczek, Wied. Ann. **32.** p. 224 u. 429. 1887; **34.** p. 673. 1888.

V. Ueber die Abscheidung von Niederschlägen an der Grenze von Electrolyten; von G. Küssmell.

Wenn man in den beiden Schenkeln einer U-Röhre über eine gesättigte  $\text{MgSO}_4$ -Lösung reines Wasser schichtet, so, dass die Flüssigkeiten sich nicht mischen, so entsteht beim Durchleiten des elektrischen Stromes unter dem negativen Pole an der Grenze von  $\text{MgSO}_4$ -Lösung und Wasser ein Niederschlag von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Dieser Versuch wurde zuerst angestellt von Faraday<sup>1)</sup> und später von Gmelin<sup>2)</sup> wiederholt, welcher ihn als nicht vereinbar mit der Davy'schen Theorie betrachtet. Diese Versuche werden in neuerer Zeit erwähnt von G. Wiedemann<sup>3)</sup>, welcher die Erklärung darin findet, dass die Säure mit geringerer Geschwindigkeit zum positiven Pole wandert, als das Magnesium zum negativen. F. Kohlrausch<sup>4)</sup> sucht die Erklärung dieser Erscheinung darin, dass das Wasser selbst mit-leitet. Schliesslich liegen noch Untersuchungen von Hermann<sup>5)</sup> vor, der nachwies, dass der Versuch auch mit  $\text{ZnSO}_4$  gelingt.

Die folgenden Versuche sollen einen weiteren Beitrag zur Erklärung dieser Erscheinung liefern.

Zunächst schien es mir von grosser Bedeutung, eine scharfe Grenze zwischen Salzlösung und Wasser zu gewinnen. Denn wenn man auch noch so vorsichtig das Wasser über die Salzlösung giesst, so ist doch nicht zu vermeiden, dass ein recht erheblicher Theil des Salzes in das Wasser gelangt. Ich erreichte meinen Zweck dadurch, dass ich die Salzlösung durch einen Gelatinezusatz zum Erstarren brachte. Die verwendete Gelatine war solche, wie sie hauptsächlich zu photographischen Zwecken benutzt wird, sie ergab einen Aschenrückstand von 0,9 Proc. bei der Verbrennung und wurde durch

1) Faraday, Exp. Res. 5. § 494. 1833.

2) Gmelin, Pogg. Ann. 44. p. 29. 1838.

3) G. Wiedemann, Electricität. 2. p. 599 u. 602. 1883.

4) Kohlrausch, Wiedem. Ann. 26. p. 208 u. f. 1885.

5) Hermann, Götting. Nach. p. 342 u. f. 1887.

sorgfältiges, mehrere Tage lang fortgesetztes Auswaschen mit destillirtem Wasser von allen in Wasser löslichen Bestandtheilen befreit. Ein Zusatz von 6 Proc. Gelatine genügt in allen Fällen, um eine 10 procentige Salzlösung zum Erstarren zu bringen, durch mehrmaliges Umschmelzen und Filtriren wird die Lösung so klar, dass sie durch das Auge nicht von einer Flüssigkeit zu unterscheiden ist.

Mit dieser Lösung wird eine U-Röhre bis auf 50 mm Abstand vom oberen Rande gefüllt, und zwar so, dass man dieselbe in denjenigen Schenkel hineingiesst, in welchen nachher der positive Pol tauchen soll. Ist die Lösung erstarrt, so kann man den anderen Schenkel mit destillirtem Wasser auffüllen, ohne ein Eindringen des Salzes in das Wasser befürchten zu müssen. Erst nach längerem Stehen diffundirt die Salzlösung etwas in das Wasser, jedoch nur etwa zur Höhe von 2 mm, während im höher gelegenen Theil des Wassers sich keine Spur Salz nachweisen lässt. Der Widerstand dieser Säule destillirten Wassers von etwa 40 mm Höhe, ist ein ausserordentlich grosser; um ihn nicht zu vermehren, wurde der für die positive Electrode bestimmte Schenkel, an dem sich ja doch niemals auffallende Erscheinungen zeigen, mit gelatinefreier Salzlösung aufgefüllt. Trotzdem ist der Widerstand noch so gross, dass eine Säule von 4 Bunsen'schen Bechern kaum ein Bläschen an den Electroden hervorzubringen vermag.

Ich griff deshalb zum Maschinenstrom, der mir geliefert wurde von einer Schuckert'schen Flachring-Nebenschlussmaschine, welche im Stande ist, zwei grosse Bogenlampen zu speisen. Dabei zeigte das Galvanometer, während die Klemmenspannung an der Maschine 60 Volt betrug, nur eine Stromstärke von 0,0015—0,004 Ampère an, wechselnd nach den einzelnen Versuchen.

Bei den Vorversuchen trat der Niederschlag an der Trennungsstelle ausser bei Anwendung von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$ , auch bei  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{CdSO}_4$  auf, bei Sulfaten anderer Metalle war derselbe nicht zu bemerken. Es wurde daher nur auf die genannten vier Rücksicht genommen.

I. Eine U-Röhre wurde in der angegebenen Weise mit der gelatinehaltigen Salzlösung gefüllt, auf welche in dem für

die negative Electrode bestimmten Schenkel destillirtes Wasser, in dem andern gelatinefreie Salzlösung gegossen wurde. Sobald der Strom geschlossen wurde, traten an der Spitze der negativen Electrode — beide Electroden bestanden aus Platin — feine Wasserstoffbläschen auf. Dieselben stiegen anfangs sofort in die Höhe, blieben aber bald ziemlich festsitzen. Bei genauerem Zusehen entdeckte ich feine Spuren eines Niederschlages, des Hydroxyds des betreffenden Metalles, die die Bläschen am Aufsteigen hinderte.

Die Menge dieses Niederschlages nahm allmählich zu und nach  $1-1\frac{1}{2}$  Stunden war die Ausscheidung von Hydroxyd am negativen Pole bei Anwendung von  $MgSO_4$  oder  $Al_2(SO_4)_3$  deutlich, bei  $ZnSO_4$  ziemlich bedeutend, bei  $CdSO_4$  so stark geworden, dass die ganze Electrode von demselben wie von einem weissen Sack eingehüllt erschien. Erst jetzt zeigte sich ein fein vertheilter Niederschlag an der Trennungsstelle der Flüssigkeiten und zwar zuerst am Rande der Röhre. Derselbe schritt mehr und mehr nach der Mitte der Röhre fort und erfüllte den ganzen Querschnitt derselben an der Trennungsstelle. Schliesslich erfüllte sich das gesammte Wasser von der Trennungsstelle bis zur negativen Electrode mit einem Nebel von fein vertheiltem Hydroxyd. Eine irgend wie erhebliche Erwärmung des Wassers fand dabei nicht statt.

II. Eine Röhre in der Form der beistehenden Figur 1 wurde von  $b$  bis  $c$  mit gelatinehaltiger Salzlösung, nach deren Erstarren von  $b$  bis  $a$  mit gelatinefreier Salzlösung und von  $c$  bis  $d$  mit destillirtem Wasser ge-

füllt. Bei  $a$  tauchte der positive, bei  $d$  der negative Pol ein. Auch hier trat zuerst Abscheidung von Wasserstoff am negativen Pole auf, dann wurde Hydroxyd sichtbar und erst, nachdem der Strom  $2\frac{1}{2}-3$  Stunden hindurchgegangen war, fanden sich Spuren eines Niederschlages über  $c$  an der Trennungsstelle der beiden Flüssigkeiten.

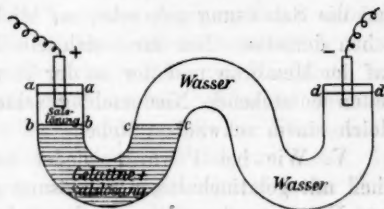


Fig. 1.

III. Die negative Electrode wurde in einer Glasröhre angebracht (siehe die Figur 2), welche wiederum sich in einem Glasnäpfchen befand, dessen Ränder etwa 1 cm über die untere Oeffnung der Glasröhre hinaufgriffen. Mit dieser Vorrichtung versehen tauchte die negative Electrode in den mit destillirtem Wasser gefüllten Schenkel der U-Röhre, die im übrigen genau wie bei I vorgerichtet war.

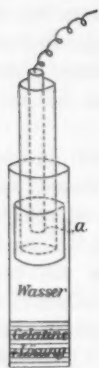


Fig. 2.

Die Abscheidung von Hydroxyd erfolgte wieder zuerst an der Electrode bei *a*, in geringer Menge bei  $\text{Mg SO}_4$  und  $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$ , mehr bei  $\text{Zn SO}_4$ , am meisten bei  $\text{Cd SO}_4$ . Bei letzterem erfüllte schliesslich der Niederschlag den unteren Theil der Glasröhre und das Näpfchen bis zur halben Höhe. Erst nach  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden zeigte sich der Niederschlag unterhalb des Näpfchens an der Trennungsstelle der Flüssigkeiten und erfüllte schliesslich den ganzen Raum von der Salzlösung bis zur Electrode.

Wie II und III zeigen, entsteht also der Niederschlag an der Trennungsstelle nicht durch blosses Herabsinken von der Electrode.

IV. Wurde bei der Anordnung I eine Membran aus Filtrir- oder Pergamentpapier zwischen die negative Electrode und die Salzlösung gebracht, so blieb der Erfolg im wesentlichen derselbe. Nur fand sich ein Theil des Niederschlages auf der Membran und der an der Trennungsstelle der Flüssigkeiten entstehende Niederschlag schien noch feiner vertheilt, gleich einem schwachen Nebel.

V. Wie bei I wurde wieder eine U-Röhre im unteren Theil mit gelatinehaltiger Salzlösung gefüllt, dann aber, nach dem Erstarren derselben, in den Schenkel, in den der negative Pol tauchen sollte, auf die Salzlösung eine 5 procentige Lösung von Gelatine in reinem Wasser in der Höhe von etwa 2 cm gegossen. Nachdem auch diese erstarrt war, wurde dieser Schenkel mit destillirtem Wasser gefüllt, während in den anderen wieder gelatinefreie Salzlösung gegossen wurde. Es befand sich also (siehe die Figur 3) in der U-Röhre von *a* bis *b* gelatinefreie Salzlösung, von *b* bis *c* gelatinehaltige Salzlösung,

von *c* bis *d* salzfreie Gelatine, von *d* bis *e* destillirtes Wasser. Wiederrum zeigte sich zuerst, allerdings nur sehr wenig, Hydroxyd an der negativen Electrode, dann aber trat ein reichlicher Niederschlag nicht bei *c* an der Grenze von Salzlösung und reiner Gelatine, sondern bei *d* an der Grenze von Gelatine und Wasser auf. Der Niederschlag haftete an der Gelatine, er liess sich leicht lösen und analysiren, es war das Hydroxyd des verwendeten Metalles. Der obere Theil der völlig klar gebliebenen reinen Gelatine wurde ebenfalls auf das Metall hin untersucht, es liess sich jedoch mit den benutzten Reagentien nichts davon entdecken.

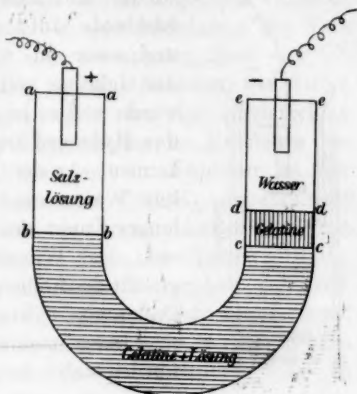


Fig. 3.

VI. Statt der bei IV benutzten Membran aus Filtrir- oder Pergamentpapier sollte eine Zwischenschicht von reiner Gelatine so zwischen der negativen Electrode und der Salzlösung angebracht werden, dass sich über und unter ihr destillirtes Wasser befand. Die Versuche misslangen mir anfangs, weil beim Durchleiten des Stromes die Gelatineschicht nach kurzer Zeit regelmässig zerrissen wurde, ein Umstand, der, wenn der Riss auch noch so klein war, jedesmal bewirkte, dass der Niederschlag an der Trennungsstelle der Flüssigkeiten auftrat. Endlich kam ich auf folgende Weise zum Ziele. Ich liess mir für die U-Röhren passende Glaseinsätze in der Form kleiner Becherchen machen, die im Boden ein rundes Loch von 5 mm Durchmesser hatten. In diesem Loch blieb ein Tropfen wässriger Gelatinelösung gerade hängen, ich liess ihn erstarren und goss innen und aussen noch eine Schicht Gelatine darüber. Nachdem die Gelatine über Schwefelsäure getrocknet war, hatte sie bei späterem Aufquellen in Wasser eine lederartige Beschaffenheit und zerriss nicht mehr. Die Versuchsanordnung war an der negativen Electrode demnach

folgende (siehe Figur 4): Bis *a* gelatinirte Salzlösung, von *a* bis *b* destillirtes Wasser, von *b* bis *c* reine Gelatine, von *c* bis zur Electrode destillirtes Wasser. Im anderen Schenkel befand sich wieder gelatinefreie Salzlösung. Wie bei V trat zuerst

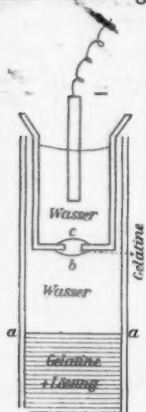


Fig. 4.

wieder ein schwacher Niederschlag an der Electrode auf, dann an der Gelatine bei *c* und zwar in so erheblicher Menge, dass die Gelatine völlig weiss und undurchsichtig wurde und es leicht war, in dem Niederschlag das Hydroxyd des benutzten Metalles zu erkennen. An der Trennungsstelle von destillirtem Wasser und Salzlösung trat selbst bei langer Dauer des Versuchs kein Niederschlag auf. Das Warmlaufen der Dynamomaschine gestattete freilich den Versuch nur bis zur Dauer von 3 Stunden auszudehnen.

Diese mehrmals wiederholten Versuche würden sich sehr gut mit der Annahme vereinigen lassen, dass der Niederschlag an der Grenzfläche durch Wanderung fester Theilchen

im Sinne des negativen Stromes entsteht. Beobachtungen über eine derartige mechanische Fortführung fester Theilchen in schlecht leitenden Flüssigkeiten durch den electrischen Strom, wie sie hier in Betracht kommt, wurden zuerst gemacht von Reuss<sup>1)</sup>, später von Jürgensen<sup>2)</sup> und von Quincke.<sup>3)</sup> Letzterer besonders hat durch zahlreiche Untersuchungen eine Wanderung materieller Theilchen in Wasser im Sinne des negativen Stromes nachgewiesen. Für meine Untersuchungen waren diese Beobachtungen nur dann von Werthe, wenn es mir gelang, sie in der gleichen Apparatanordnung bestätigt zu sehen, in der ich meine Versuche angestellt hatte. Ich brachte deshalb frisch gefülltes und sorgfältig ausgewaschenes Hydroxyd eines der 4 Metalle in das im 3. Versuch benutzte Näpfchen (siehe Figur 2), so, dass die Electrode von dem Niederschlag eingeschlossen war, oder über

1) Reuss, Mém. d. l. soc. impér. d. natural. de Moscou 2. p. 332.

2) Jürgensen, Reichert und du Bois-Reymond, Arch. f. Anat. u. Physiol. p. 573 u. f. 1860.

3) Quincke, Pogg. Ann. 113. p. 565 u. f. 1861.



die im Versuch IV angewendete Membran, eine Wanderung des Niederschlages liess sich jedoch nicht beobachten. Es lag dies sicher daran, dass der auf diese Weise hergestellte Niederschlag sich in zu grossen Flocken zusammengeballt hatte. Schliesslich gelang mir der Beweis durch folgenden Versuch:

VII. Die Apparate wurden in der Anordnung des Versuches III aufgestellt, wobei sich im unteren Theil der U-Röhre gelatinirte  $\text{CdSO}_4$ -Lösung befand. Nachdem der Strom  $1\frac{1}{2}$  Stunden hindurchgegangen war, war der Niederschlag über der Trennungsstelle der Flüssigkeiten im Entstehen begriffen, während in der Glasröhre und im Nöpfchen an der Electrode sich reichliche Mengen von  $\text{Cd(OH)}_2$  angesammelt hatten. Jetzt wurde die Electrode herausgehoben und mit Glasröhre und Nöpfchen, sowie dem darin befindlichen  $\text{Cd(OH)}_2$  in eins der in Versuch VI benutzten Becherchen gebracht. Das Becherchen, unten durch die Gelatineschicht verschlossen, war gefüllt mit destillirtem Wasser und stand in einer Schale, in welcher ebenfalls destillirtes Wasser vorhanden war. In diese wurde nach sorgfältiger Reinigung die positive Electrode getaucht. Nachdem der Strom eine Stunde hindurchgegangen war, konnte man eine Verminderung des Niederschlages an der Electrode bemerken, nach einer weiteren halben Stunde konnte man feine Flocken des Niederschlages sich über den Rand des Nöpfchens bewegen sehen und nach 2 Stunden war der grösste Theil des Niederschlages von der Electrode fortgewandert und befand sich in feinen Flocken über der Gelatineschicht.

Dieser Versuch gelang nur mit  $\text{CdSO}_4$ , weil es, wie oben bemerkt, nicht möglich ist, irgendwie bedeutendere Mengen von  $\text{Mg(OH)}_2$  und  $\text{Al(OH)}_3$  an der Electrode anzusammeln und weil die Ansammlung auch für Zink nicht hinreichend ist. Auch eine Durchführung durch eine der in IV benutzten Membranen war nicht nachzuweisen. Erklären lässt sich dies durch die Annahme, dass der Niederschlag gleich im Entstehungszustande, wo er fein genug ist, um die Poren der Membranen zu durchdringen, überführt wird. Dringt doch auch frisch gefälltes  $\text{BaSO}_4$  durch die Poren eines Filters.

Jedenfalls befestigt der Versuch VII die Annahme, dass der Niederschlag an der Trennungsfläche durch Zuführung

fester Theilchen von der Electrode entsteht. Auch würde der Umstand, dass der Niederschlag immer zuerst am Rande entsteht, sich mit dem Nachweis Quinckes (l. c.), dass die Fortführung an den Rändern schneller vor sich geht als in der Mitte, sehr gut vereinigen lassen. Ebenso findet eine Wanderung nur in schlecht leitenden Flüssigkeiten statt, woraus sich erklärt, weshalb der Niederschlag an der Grenzfläche Halt macht.

Man würde also bei der Erklärung dieser Erscheinung von einer Mitleitung des Wassers absehen können und die Davy'sche Hypothese, dass die Abscheidung, unabhängig von einer zwischen Electrolyt und Electrode eingeschalteten Flüssigkeit, immer an der Electrode vor sich geht, würde auch auf diesen Fall Anwendung finden.

Leipzig, Phys. Institut d. Univ. im Februar 1892.

---

VI. *Zur Theorie und Berechnung der Strom-  
verzweigung in linearen Leitern;*  
von S. Kalischer.

Die Probleme der Stromverzweigung in linearen Leitern, lassen sich mittels der Kirchhoff'schen Sätze leicht und vollständig lösen. Allein wenn die Verzweigungen zahlreich sind und in allen oder vielen Zweigen electromotorische Kräfte wirken, so können die Rechnungen infolge der vielen Eliminationen, die man dann vorzunehmen hat, um die Stromstärke in einem Zweige zu bestimmen, unnöthig zeitraubend sein. Es ist jedoch möglich, diese Bestimmung, wenigstens dann, wenn sämtliche Zweige in zwei Punkten zusammenstossen, auf viel einfachere und directere Weise auszuführen, ohne dass man nöthig hätte, eine einzige Gleichung aufzulösen, mit Hülfe eines weit länger als die Kirchhoff'schen Sätze bekannten Princip, dessen Analogon auch in anderen Gebieten der Physik eine grosse Rolle spielt, nämlich des Princip der *Superposition electrischer Ströme*. Dasselbe ist vor der Kenntniss der Kirchhoff'schen Sätze und auch nachher als ein selbstverständliches vielfach angewandt worden, scheint aber trotz seiner oft bequemen Anwendbarkeit seit Jahrzehnten nahezu vergessen zu sein.<sup>1)</sup> Die allgemeine Geltung dieses Princip für ein beliebiges Leitersystem von beliebiger Anordnung ist von Hrn. Du Bois-Reymond<sup>2)</sup> vorausgesehen und von Hrn. v. Helmholtz<sup>3)</sup> in aller Strenge bewiesen worden.

Hr. v. Helmholtz spricht das Princip folgendermaassen aus:

„Wenn in einem beliebigen Systeme von Leitern electromotorische Kräfte an verschiedenen Stellen vorkommen, so ist die

1) G. Wiedemann weist in seiner Lehre von der Electricität 1., p. 373 auf dieses Princip hin.

2) Du Bois-Reymond, Untersuchungen über thierische Electricität. 1. p. 647.

3) Helmholtz, Pogg. Ann. :59. p. 211, 1853. Wissenschaftl. Abhandlungen 1. p. 475.

electriche Spannung in jedem Punkte des durchströmten Systems gleich der algebraischen Summe derjenigen Spannungen, welche jede einzelne der electromotorischen Kräfte unabhängig von den anderen hervorbringen würde. Und ebenso sind die mit drei rechtwinkligen Axen parallelen Componenten der Stromintensität gleich der Summe der entsprechenden Componenten, welche den einzelnen Kräften zugehören.“

Für unseren Zweck kommt nur der zweite Theil dieses Satzes, welcher das eigentliche Princip der Superposition electriche Ströme enthält, in Betracht. Bei einem linearen Leitersysteme gilt das Princip also unmittelbar für die Stromintensitäten.

Um zu zeigen, wie viel rascher sich die Bestimmung der Stromintensität in einem Zweige nach diesem Princip als mit Hülfe der Kirchhoff'schen Sätze ausführen lässt, wählen wir als Beispiel eine Combination nach dem Schema der Fig. 1, drei Zweige, in denen electromotorische Kräfte wirken, und

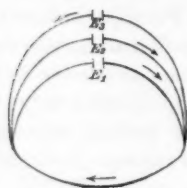


Fig. 1.

die durch einen Draht miteinander verbunden sind. Die Stromstärken  $i$  und die Widerstände  $w$  bezeichnen wir mit denselben Indices wie die electromotorische Kraft in dem entsprechenden Zweige,  $i$  und  $w$  selbst bezeichnen dieselben Grössen für den unverzweigten Leiter. Die Richtung der Ströme

sei willkürlich im Sinne der Pfeile angenommen. Wollen wir nun z. B.  $i_1$  bestimmen, so können wir uns nach dem Princip der Superposition denken, dass der Reihe nach die electromotorischen Kräfte einzeln vorhanden sind, und wenn wir die Stromstärken in diesen Fällen mit  $i'_1, i''_1, i'''_1$  bezeichnen, so muss sein  $i_1 = i'_1 + i''_1 + i'''_1$ . Gesetzt also, es wäre nur  $E_1$  vorhanden, so ist

$$i'_1 = \frac{E_1}{w_1 + \frac{w w_2 w_3}{w w_2 + w w_3 + w_2 w_3}} = \frac{E_1 (w w_2 + w w_3 + w_2 w_3)}{w (w_1 w_2 + w_1 w_3 + w_2 w_3) + w_1 w_2 w_3}.$$

Nunmehr können wir uns der Reihe nach nur  $E_2$  und  $E_3$  existirend denken und für den Zweig 1 kommt alsdann die bekannte Formel zur Anwendung, welche für einen Zweig

gilt, in dem keine electromotorische Kraft wirkt. Man hat also sofort

$$i''_1 = -\frac{E_3 w w_3}{K}, \quad i'''_1 = \frac{E_3 w w_3}{K},$$

wenn wir mit  $K$  den für jeden Zweig und jede Stromcom-  
ponente geltenden Nenner

$$w(w_1 w_2 + w_1 w_3 + w_2 w_3) + w_1 w_2 w_3$$

bezeichnen, und demnach

$$i_1 = \frac{E_1 (w w_2 + w w_3 + w_2 w_3) - E_2 w w_3 + E_3 w w_2}{K},$$

wie man mittels der Kirchhoff'schen Sätze findet.

Natürlich wird man in Wirklichkeit noch viel rascher zum Ziele gelangen, da, sobald man einmal die Formel kennt, der blosse Anblick der Figur die Stromstärke in jedem Zweige sofort hinschreiben gestattet; man erhält ohne Weiteres

$$i_2 = \frac{E_2 (w w_1 + w w_3 + w_1 w_3) + E_3 w w_1 - E_1 w w_3}{K}$$

$$i_3 = \frac{E_3 (w w_1 + w w_2 + w_1 w_2) + E_2 w w_1 + E_1 w w_2}{K},$$

und endlich für den unverzweigten Theil

$$i = \frac{E_1 w_2 w_3 + E_2 w_1 w_3 - E_3 w_1 w_2}{K}.$$

Das Princip der Superposition überhebt uns also der Mühe in Fällen, wie der vorliegende, Gleichungen aufzustellen und Rechnungen auszuführen, auf die es uns gar nicht ankommt, und die für das Resultat unnütz sind, und gestattet vielmehr die Stromstärke in jedem beliebigen Zweige ganz direct sofort hinschreiben. Die Zeitersparniss gegenüber der Anwendung der Kirchhoff'schen Sätze ist somit unter Umständen ausserordentlich gross.

Setzt man die gewöhnliche Form der Wheatstone'schen Brücke als bekannt voraus, so folgt aus dem Princip der Superposition ohne Weiteres die zuerst von Frölich<sup>1)</sup> durch eine einfache Rechnung mit Hilfe der Kirchhoff'schen Sätze

1) Frölich, *Electrotechn. Zeitschrift* 9. p. 483, 1886. *Wied. Ann.* 30. p. 156. 1887.

bewiesene allgemeinste Form der Wheatstone'schen Brücke, also der Satz, dass auch, wenn in allen Zweigen electromotorische Kräfte wirken, die bekannte Beziehung zwischen den Widerständen der Seitenzweige bestehen bleibt, vorausgesetzt, dass der Strom in dem einen Diagonalzweige, der Brücke, beim Oeffnen und Schliessen des anderen Diagonalzweiges ungeändert bleibt. Denn es sei (Fig. 2), während in allen Zweigen constante electromotorische Kräfte wirken, die Beziehung  $w_1 w_3 = w_2 w_4$  hergestellt. Um die Stromstärke in der Brücke zu bestimmen, können wir uns wieder alle electromotorischen

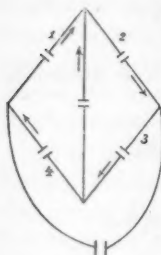


Fig. 2.

Kräfte ausser der in dem anderen Diagonalzweige fortdenken. Dann haben wir die Bedingungen der gewöhnlichen Wheatstone'schen Brücke hergestellt, und wir wissen, dass der Strom in der Brücke in diesem Falle Null und unabhängig von dem Widerstande in dem Diagonalzweige ist. Nach dem Princip der Superposition kann aber durch die Einführung von electromotorischen Kräften in die anderen Zweige nichts anderes bewirkt werden, als dass die Stromintensitäten geändert und die Stromintensität in jedem Zweige gleich der algebraischen Summe der Stromintensitäten wird, welche jede electromotorische Kraft für sich hervorbringen würde, und dass somit der Strom in der Brücke von Null auf einen bestimmten Betrag gebracht wird; der Beitrag des Stromes in dem Diagonalzweige zu dem Strom in der Brücke muss Null bleiben. Es folgt also, dass wenn die Beziehung  $w_1 w_3 = w_2 w_4$  bestehen bleibt, der Strom in der Brücke beim Oeffnen und Schliessen des Diagonalzweiges ungeändert bleibt und hiermit umgekehrt der zu beweisende Satz. In diesem Falle kann man auch, wenn  $E$  die electromotorische Kraft und  $w$  den Widerstand in der Brücke bedeutet, die Stromstärke in derselben sofort hinschreiben; es ist

$$i = \frac{E(w_1 + w_2 + w_3 + w_4)}{w(w_1 + w_2 + w_3 + w_4)} = \frac{E}{w}$$

Das Princip der Superposition gestattet ferner eine wesentliche Vereinfachung der Rechnung auch dann, wenn die Strom-

stärke in einem Zweige mit Selbstinduction bestimmt werden soll. Um dies zu zeigen, nehmen wir den bekannten von Herrn v. Helmholtz behandelten Fall, wo in einem Kreise mit Selbstinduction ein Nebenschluss vorhanden ist und durch Schliessen der Batterie ein Inductionsstrom entsteht (Fig. 3). Die gegenseitige Induction der Zweige sei zu vernachlässigen. Um die Stromstärke  $i$  zu bestimmen, können wir uns denken, dass zunächst nur die electromotorische Kraft der Selbstinduction vorhanden sei; nennen wir dann den Strom  $i'$ , so wäre, wenn  $L$  der Selbstinductionscoefficient ist,

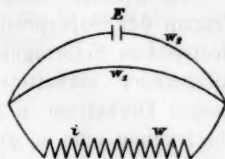


Fig. 3.

$$i' = - \frac{L \frac{di'}{dt}}{w + \frac{w_1 w_2}{w_1 + w_2}} = - \frac{L (w_1 + w_2) \frac{di'}{dt}}{w w_1 + w w_2 + w_1 w_2}.$$

Hieraus folgt sofort

$$i' = C e^{-\frac{\mathfrak{R} t}{L (w_1 + w_2)}},$$

wo  $C$  die Integrationsconstante und  $\mathfrak{R} = w w_1 + w w_2 + w_1 w_2$  ist. Wäre nur die electromotorische Kraft  $E$  vorhanden, so wäre der Strom in dem Zweige,  $i'' = (E w_1) / \mathfrak{R}$ , folglich ist

$$i = \frac{E w_1}{\mathfrak{R}} + C e^{-\frac{\mathfrak{R} t}{L (w_1 + w_2)}}.$$

$C$  bestimmt sich aus der Bedingung, dass  $i = 0$  für  $t = 0$ , also  $C = - (E w_1) / \mathfrak{R}$  und

$$i = \frac{E w_1}{\mathfrak{R}} \left\{ 1 - e^{-\frac{\mathfrak{R} t}{L (w_1 + w_2)}} \right\}$$

Es könnte auf den ersten Blick auffällig erscheinen, dass in der Gleichung für  $i'$  auf der rechten Seite  $di'/dt$  und nicht  $di/dt$  in die Rechnung eingeführt ist, da doch die electromotorische Kraft der Selbstinduction von der Aenderung des Gesamtstromes ( $i$ ) bedingt scheint. Allein da  $i = i' + i''$  und  $i'' = \text{const.}$ , so ist  $di/dt = di'/dt$ , und gerade hierin liegt eine weitere Vereinfachung der Rechnung.

Selbstverständlich ist das Princip der Superposition auch anwendbar, wenn in dem Zweige noch magnetomotorische Kräfte wirken, also beispielsweise die Spirale einen Eisenkern



enthält. Auch in diesem Falle ergibt sich die Stromintensität durch eine algebraische Summirung, wie übrigens aus den bekannten Formeln unmittelbar herauszulesen ist.

Es braucht endlich kaum bemerkt zu werden, dass das Princip der Superposition auch zur Geltung kommt bei den electricischen Schwingungen, sowie bei der besonderen Form miteinander verketteter Wechselströme, welche unter dem Namen Drehstrom in neuester Zeit für die electricische Kraftübertragung eine so grosse Bedeutung gewonnen haben.

Nach alledem dürfte es nicht ganz unnütz sein, die Aufmerksamkeit auf dieses alte Princip zu lenken, da es merkwürdigerweise durch die Kirchhoff'schen Sätze auch dort verdrängt worden ist, wo es, wie wir gesehen haben, weit rascher zum Ziele führt als die für viele Fälle ja unentbehrlichen Sätze von Kirchhoff.

Berlin, im Januar 1892.

## VII. *Ueber Erschütterungsströme; von G. Kummer.*

(Inauguraldissertation Greifswald 1891; für die *Annalen*  
bearbeitet vom Herrn Verfasser.)

### I. Einleitung.

Zu den noch nicht in befriedigender Weise gelösten Fragen in der Theorie der galvanischen Ketten gehört unter anderen auch diejenige nach dem Entstehen der sogenannten Erschütterungsströme. Diese Ströme werden hervorgebracht durch Bewegung des einen von zwei gleichartigen, in eine Flüssigkeit getauchten Metallen und sind bisher fast nur ihrer Richtung nach bestimmt worden. Die einzigen quantitativen Messungen hat Henrici<sup>1)</sup> angestellt, doch geht aus der Anordnung und Beschreibung seiner Versuche nicht deutlich hervor, welcher Grad von Genauigkeit denselben zukommt, auch kam es ihm seiner eigenen Aussage gemäss nur darauf an, die „ungefähre Grösse“ der Stromintensität zu ermitteln. Es schien mir daher lohnend, die genannten Ströme einer genaueren Untersuchung zu unterziehen, um dann auf Grund dieser womöglich eine einheitliche Erklärung derselben aufstellen zu können.

Bevor ich jedoch zur Besprechung meiner eigenen Versuche übergehe, sei noch eine kurze Uebersicht der früher gewonnenen Resultate gegeben.

Die Erschütterungsströme sind beobachtet und untersucht worden von Schröder, Henrici, Varenne, Krouchkoll u. a.<sup>2)</sup> Das Wesentliche ihrer Erklärung besteht in Folgendem:

Werden zwei gleichartige Metalle in eine Flüssigkeit getaucht, welche chemisch auf dieselben einwirkt oder durch die Berührung mit denselben selbst eine chemische Zersetzung erleidet, so bildet sich auf beiden Metallplatten ein feiner Ueberzug des neugebildeten chemischen Productes. Derselbe wird dann durch Bewegung ganz oder theilweise von der einen

1) Henrici, Pogg. Ann. 121. p. 489. 1864.

2) Vergl. G. Wiedemann, Lehre v. d. Electricität. 2. p. 826. 1883.

Electrode entfernt, und es stehen sich zwei verschiedene Erreger gegenüber. Die Richtung des also hervorgerufenen Stromes ist von der Beschaffenheit der neugebildeten Schicht abhängig.

So geht bei Bildung eines Oxydes der Strom in der Flüssigkeit von der bewegten zur ruhenden Electrode, während seine Richtung beim Vorhandensein einer Wasserstoffschicht die umgekehrte ist. Auch können unter Umständen, wie Henrici annimmt, eine Oxyd- und eine Wasserstoffschicht zusammen auftreten, von denen nur die letztere durch die Bewegung fortgeschafft wird, sodass die Wirkung der Oxydschicht scheinbar gesteigert wird.

Im einzelnen zeigen die Resultate einige Abweichungen voneinander. Dieselben könnte man dem Umstande zuschreiben, dass nicht immer unter genau denselben Bedingungen gearbeitet worden ist, eine Maassregel, die gerade bei dieser Art von Untersuchungen schwer durchführbar, andererseits aber sehr wesentlich für das Uebereinstimmen der Resultate ist.

Zu erwähnen ist noch eine Erklärung für das Zustandekommen der Erschütterungsströme, die H. v. Helmholtz in seiner Abhandlung „Ueber Bewegungsströme am polarisirten Platina“<sup>1)</sup> gegeben hat. v. Helmholtz nimmt nämlich in einem speciellen Falle als Ursache dieser Ströme eine Verschiebung der electrischen Doppelschicht und ein dadurch bewirktes Freiwerden von Electricität an. Seine Versuche behandelten Platin in angesäuertem Wasser; es trat also keine weitere chemische Action als die durch den „primären“ Strom bedingte Electrolyse auf. Dieser primäre Strom soll aber gerade bei den sogenannten Erschütterungsströmen vermieden werden, mithin ist die v. Helmholtz'sche Erklärung für diese Stromgattung wohl nicht in Betracht zu ziehen.

## II. Plan und Anordnung der Versuche.

Die im physikalischen Institut der hiesigen Universität angestellten Versuche, bei deren Ausführung mir Hr. Professor Oberbeck vielfach mit freundlichem Rath zur Seite gestanden hat, sollten die electromotorische Kraft der Erschütterungs-

1) H. v. Helmholtz, Wiss. Abhandl. 1. p. 899—921. Leipzig 1882.

ströme bestimmen. Zunächst galt es, alle störenden Nebeneinflüsse zu beseitigen, und zu dem Zwecke musste vermieden werden:

1. Eine ursprüngliche Ungleichartigkeit der Electroden.
2. Jede Bewegung der ruhenden Electrode oder der dieselbe umgebenden Flüssigkeit.
3. Polarisirung der Electroden.
4. Eine ungleiche Beleuchtung derselben.

Aus der Anordnung und Beschreibung meiner Versuche wird sich ergeben, wie ich diesen Anforderungen Rechnung zu tragen suchte, und welcher Grad von Genauigkeit meinen Resultaten zukommt.

Das Gefäss, in welchem sich die Flüssigkeit befand, bestand in einem Doppelglase, wie es F. Kohlrausch zur Messung von Flüssigkeitswiderständen angegeben hat, und war auf ein Tischchen gestellt, welches bequem gehoben und gesenkt werden konnte. Ein Bleistück, welches in passender Weise an dem Glase angebracht wurde, bewirkte eine feste Stellung desselben. Ueber den beiden Schenkeln des Gefässes befanden sich die Electroden, von denen die eine an einem massiven Electrodenständer, die andere am Ende einer Stahl-lamelle befestigt war, welche letztere, im geeigneten Moment angestossen, mittelst einer electromagnetischen Vorrichtung stundenlang in hin- und herschwingender Bewegung erhalten werden konnte. Um äussere Erschütterungen fern zu halten, stellte ich das Ganze auf ein Fensterbrett und hatte bei Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln die Genugthuung, auch nicht die leiseste Spur von Bewegung an der ruhenden Electrode wahrnehmen zu können. Das Eintauchen der Electroden geschah einfach durch Emporheben des Gefässes. Es gelang mir auf diese Weise, nicht nur jede unnöthige Bewegung zu vermeiden, sondern auch die bei ungleichzeitigem Eintauchen auftretenden Ungleichheiten an der Metalloberfläche auf ein Minimum zu reduciren.

Eine ungleiche Beleuchtung der Electroden war übrigens nur dann zu befürchten, wenn eine derselben direct vom Sonnenlicht beschienen wurde. Diesem Uebelstand liess sich durch Davorstellen eines Brettchens leicht abhelfen.

Die Messung der electromotorischen Kraft geschah nach

der Compensationsmethode mit Hülfe eines Spiegelgalvanometers, dessen Rollenpaare einen Widerstand von 674,6  $\Omega$  hatten. Als compensirende Kraft benutzte ich diejenige eines Daniell'schen Elementes, welches sich durch mehrmalige Vergleichung mit einem Clark'schen Element als hinreichend constant erwies, und neben dem sich ein Widerstand von 3010 S.-E. eingeschaltet befand. Als veränderlicher Zweigwiderstand diente ein Widerstandskasten von Hartmann und Braun. Bei jeder einzelnen Messung blieb der zu compensirende Strom nur ein bis zwei Secunden lang geschlossen, und bis zur nächsten Messung verflossen mindestens drei Minuten, sodass die etwa eingetretene Polarisation Zeit genug hatte, wieder zu verschwinden.

Grosse Schwierigkeiten bereitete mir die Herstellung zweier völlig gleichartiger Electroden, besonders bei Kupfer wegen dessen leichter Oxydirbarkeit.

Untersucht wurden Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink, Silber.

Das Kupfer wurde als galvanischer Niederschlag auf Messingdrähten angewandt. Bei Nickel standen mir chemisch reine Drähte zur Verfügung, bei Cadmium, Zink und Silber, ebenfalls chemisch reine Materialien, die ich aber wegen der ungeeigneten Form erst in Stangen von 3—4 mm Dicke giessen musste. An derjenigen Stelle, wo die Electroden die Flüssigkeitsoberfläche durchschnitten, waren sie mit einer isolirenden Hülle umgeben, indem sie entweder in Glasröhren eingeschmolzen oder mit Siegelack überzogen waren. Das Reinigen der Metalloberfläche geschah durch Abspülen mit destillirtem Wasser, Trocknen zwischen Fliesspapier und Abputzen vermittelst einer Glasbürste, die sich für diesen Zweck als besonders geeignet erwies.

Jeder einzelne Versuch nahm folgenden Verlauf. Die in der eben beschriebenen Weise gereinigten Electroden wurden an der gehörigen Stelle befestigt, und das darunter befindliche Gefäss mit der Flüssigkeit behutsam in die Höhe gehoben, sodass in jeden Schenkel desselben eine Electrode tauchte. Der also hergestellte Stromkreis wurde dann vermittelst eines Commutators geschlossen, und das Galvanometer zeigte an, ob die Electroden völlig gleiche Oberflächen hatten. Es stellte sich dabei heraus, dass bei der Reinigung derselben die

peinlichste Sorgfalt angewandt werden musste, um eine Ungleichheit ihrer Oberflächen zu vermeiden. Nicht immer war es mir möglich, dies in vollkommenem Maasse zu erreichen. Der Ausschlag des Galvanometers war in solchen Fällen natürlich nur sehr klein, und ich glaubte daher, keinen beträchtlichen Fehler zu begehen, wenn ich den Strom dann solange geschlossen liess, bis der Ausschlag am Galvanometer constant blieb, was stets in unmittelbarer Nähe des Nullpunktes der Fall war. Die dabei auftretende Polarisation der Electroden konnte nur sehr gering sein, da die ursprüngliche Potentialdifferenz zwischen denselben nie mehr wie 3 Millivolts betrug.

War der Zeitmoment gekommen, wo die Ungleichheit der beiden Electroden constant blieb, oder zeigten sich dieselben als vollkommen gleich, so wurde die Stahlplatte und die daran befestigte Electrode in Bewegung gesetzt und mit der Messung der electromotorischen Kraft begonnen. Die zuerst beobachtete electromotorische Kraft konnte der Natur der Sache nach nicht maassgebend sein und erwies sich auch bei Wiederholung derselben Versuchsreihe nicht immer als gleich. Ich stellte daher weitere Beobachtungen in Zwischenräumen von 3—5 Minuten an und verfolgte die Aenderung der electromotorischen Kraft, bis sie ein Maximum erreichte oder sich auf einem constanten Werthe erhielt. In einigen Fällen fiel dieser Maximalwerth mit dem Anfangswerth zusammen, in anderen dagegen dauerte es sogar einige Stunden, ehe derselbe erreicht wurde. Die Geschwindigkeit der Aenderung schien mit der Anzahl und der Stärke der von der Electrode in einer bestimmten Zeit ausgeführten Schwingungen zu wachsen, während der Maximalwerth selbst davon unabhängig war.

Man kann übrigens gerade durch Beobachten des Zu- oder Abnehmens der electromotorischen Kraft auf manche Schlüsse über die Wirkungsweise der Bewegung geführt werden, während die Anfangswerthe allein in dieser Hinsicht nicht so viel Anhalt bieten.

### III. Ergebnisse der Versuche.

In besonderer Mannigfaltigkeit wurden Versuche mit Kupfer angestellt. Die dabei benutzten Electroden waren, wie bereits erwähnt, mit einem Ueberzuge galvanisch reducirten Kupfers

versehen, und zwar wurden, um stets eine reine Oberfläche zu haben, für jeden Versuch frisch verkupferte Electroden angewandt. Es konnte dies ohne grosse Verzögerung bewerkstelligt werden, indem zwei Electrodenpaare angefertigt wurden, von denen sich das eine immer im Verkupferungsbade befand, während das andere im Gebrauch war.

Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle I zusammengestellt.

Zur Erklärung der in dieser, sowie den folgenden Tabellen vorkommenden Zahlen sei Folgendes bemerkt:

Die bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  angeführten Zahlen bedeuten den Säuregehalt der Flüssigkeit in Gramm auf ein Liter bezogen und nach der Titrimethode bestimmt, die neben den anderen Flüssigkeiten stehenden Zahlen dagegen ihr spezifisches Gewicht.

Unter I und II sind die in zwei aufeinanderfolgenden Beobachtungsreihen gefundenen Maximalwerthe der electromotorischen Kraft in Tausendstel Daniell angegeben. Die Zeichen + und - zeigen an, welche Stellung die ruhende Electrode gegen die bewegte einnimmt, und sind in üblicher Weise so gewählt, dass man Zn electropositiv gegen Pt zu rechnen hat, so dass also für das Zeichen + der Strom in der Flüssigkeit von der ruhenden zur bewegten Electrode geht und umgekehrt.

Nähere Angaben über den Verlauf eines Versuches habe ich, wo mir dieselben von Interesse zu sein schienen, unter der Rubrik „Bemerkungen“ mitgetheilt.

Tabelle I.

Kupfer.

Flüssigkeit	I	II	Bemerkungen
Dest. Wasser mit $\text{H}_2\text{SO}_4$	0,6027	- 31	- 30
	0,3015	- 32	- 36
	0,1054	- 29	- 33
	0,0539	- 32	- 35
Dest. Wasser mit $\text{HCl}$	0,2986	- 44	- 45
	0,1495	- 45	- 42
	0,0779	- 39	- 36



Flüssigkeit	I	II	Bemerkungen
Cu SO <sub>4</sub> (sauer)	1,150 + 3		ziemlich constant
	1,125 + 4		
lufthaltig	1,100 + 3		
	1,075 + 2		
	1,050 + 13		
Cu SO <sub>4</sub>	1,025 + 21		Zu- und Abnahme schnell
	1,215 + 7		
	1,167 + 3		ziemlich constant
	1,140 + 5		
ausgekocht	1,125 + 9		
	1,090 + 4	+ 4	
	1,045 + 4		
	1,035 + 3		
	1,018 + 2		
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,087 - 12		schnelle Abnahme und Umkehrung der Stromrichtung
Na Cl	1,197 - 20	- 21	
H <sub>2</sub> O + NH <sub>3</sub>	0,970 - 11		bleibt constant
Cu SO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>	1,060 - 5		
H <sub>2</sub> O	+		Widerstand sehr gross

In dieser Beobachtungsreihe findet sich das negative Zeichen vorwiegend bei den Säuren und ammoniakalischen Lösungen, das positive bei Kupfersulfatlösung und destillirtem Wasser. Auf Grund dieser ersten von mir gewonnenen Resultate glaube ich folgende Erklärung für das Zustandekommen der Erschütterungsströme geben zu können.

Da fast bei allen Versuchen eine Oxydation des Kupfers zu bemerken war, so kann der Act der Bewegung allein nicht eine Entfernung der Oxydschicht bewirkt haben, da in diesem Falle kein Grund für eine Verschiedenheit des Vorzeichens vorliegen würde. Es wird vielmehr eine Lösung des Oxydes stattfinden, die an der bewegten Electrode stärker sein muss, als an der ruhenden.

Ich unterscheide nun zwei Hauptfälle:

1. Die Oxydschicht wird von der bewegten Electrode soweit aufgelöst, dass sich zwei ungleiche Erreger gegenüber stehen: Dann muss sich die ruhende Electrode negativ gegen die bewegte verhalten.

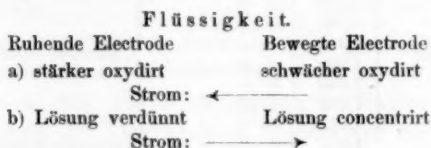
Dies ist der Fall bei Säuren und bei ammoniakalischen Lösungen, in denen Kupferoxyd leicht löslich ist.

2. Die Lösung des Oxydes an der bewegten Electrode ist so schwach, dass nur die benachbarten Flüssigkeitsschichten dadurch verändert werden, während die Oberflächen der beiden

Electroden als gleichartig zu betrachten sind: Wir haben es dann mit einem Concentrationsstrom zu thun, bei dem die ruhende Electrode sich positiv gegen die bewegte verhält.

Hier kommen die neutralen oder sehr wenig sauren Lösungen in Betracht ( $\text{Cu SO}_4$ ,  $\text{H}_2 \text{O}$ ).

Noch deutlicher kann das eben Gesagte durch folgendes Schema dargestellt werden:



Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass beide Wirkungen sich über einander lagern und theilweise oder ganz aufheben können. Dies war vielleicht der Fall bei den mit der  $\text{Cu SO}_4$ -Lösung angestellten Versuchen, woraus sich die verhältnissmässig kleinen Zahlen ergeben würden.

Der Umstand, dass bei den verdünnteren Lösungen des luft-haltigen  $\text{Cu SO}_4$  die electromotorische Kraft einen grösseren Werth hat, wie bei den concentrirteren, lässt sich auf das Verhalten der Warburg'schen Luftelemente zurückführen<sup>1)</sup>.

Eine scheinbare Ausnahme von der genannten Regel ergab sich bei den mit  $\text{K}_2 \text{SO}_4$  und  $\text{Na Cl}$  angestellten Versuchen, bei denen völlig neutrale Salze benutzt wurden, und wo daher ein positives Vorzeichen zu erwarten war. Beachtet man jedoch, dass das Kupfer in ganz neutralen Lösungen wohl nur äusserst schwach oxydirt wird, so erklärt sich daraus auch das negative Zeichen, da in diesem Falle durch Bewegung sehr leicht eine Ungleichheit der Electrodenoberflächen herbeigeführt werden kann. Im Einklang damit steht auch die rasche Abnahme der electromotorischen Kraft und die Umkehrung der Stromesrichtung. Beides deutet auf eine schnelle Zunahme der Oxydation hin.

Demnach müsste man vielleicht annehmen, dass auch bei der Kupfersulfatlösung die bewegte Electrode sich anfangs positiv gegen die ruhende verhält, die Erscheinung aber in diesem Falle so schnell verschwindet, dass sie sich der Beob-

1) Vgl. meine Dissertation, p. 15 u. 16.

achtung entzieht. Dies wird desto begreiflicher, als es mir nicht möglich war, die erste Beobachtung sofort nach dem Anstossen der betreffenden Electrode auszuführen, sondern immer ein paar Secunden bis dahin verflossen.

Ueberblicken wir noch einmal die mit  $H_2$ ,  $SO_4$  und  $HCl$  gewonnenen Resultate, so werden wir bemerken, dass sich bei den angewandten Concentrationen kein wesentlicher Unterschied in der Grösse der electromotorischen Kraft ergeben hat. Eine Abhängigkeit letzterer von dem Säuregehalt könnte nach Obigem nur für ganz verdünnte Lösungen existiren. Die Grenze zu finden, oberhalb deren eine solche Abhängigkeit nicht mehr stattfindet, wäre Sache einer speziellen Untersuchung, zu deren Ausführung es mir an Zeit mangelte. Natürlich wird diese Grenze bei den verschiedenen Metallen je nach ihrer Löslichkeit eine verschiedene sein.

Da die durch Concentrationsunterschiede erzeugten Ströme schon vielfach untersucht worden sind, so schien mir zur Bestätigung des Vorigen nur noch erforderlich, Untersuchungen über die electromotorische Kraft zwischen reinen und oxydirten Kupferdrähten anzustellen, worüber, so weit mir bekannt, noch keine genaueren Angaben vorliegen.

Die Kupferdrähte, die ich dazu benutzte, waren ungefähr 2 mm dick und an der zu oxydirenden Stelle mit einem Ueberzug galvanisch reduzirten Kupfers versehen. Das Oxydiren geschah durch Erhitzen. Ueber einer Spiritusflamme war in vertikaler Richtung eine Messingröhre von 20 cm Länge und 4 cm lichtem Durchmesser angebracht, so dass aus ihrem oberen Ende ein heisser Luftstrom von ziemlich constanter Temperatur (150 bis 200° C) austrat. In diesen Luftstrom wurden die Drähte, je nach dem gewünschten Grade der Oxydation, kürzere oder längere Zeit hineingehalten, und es gelang mir nach einiger Uebung, einen ziemlich gleichmässigen Oxydüberzug zu erzielen, was sich durch die gleichmässige Färbung zu erkennen gab.

Zunächst stellte ich mir folgende acht Oxydationsstufen her, die durch ihre sehr schön ausgeprägten Farben sich deutlich von einander unterschieden.

1. hellgelb . . . . . 2
2. orangegelb . . . . . 3

3. orangegelb (dunkler) . . . .	4
4. orangegelb-röthlich . . . .	5
5. roth . . . . .	6
6. roth-violett . . . . .	7
7. violett-stahlblau . . . . .	8
8. weiss-glänzend . . . . .	9

Rechts ist die Anzahl der Minuten zugefügt, welche die Drähte dem heissen Luftstrom ausgesetzt werden mussten, um die betreffende Farbe zu bekommen.

Jeder dieser oxydirten Kupferdrähte wurde in concentrirter Kupfersulfatlösung zwei Kupferdrähten mit unveränderter Oberfläche gegenübergestellt. Die letzteren konnten nach einander durch das Galvanometer mit dem oxydirten Drahte verbunden werden, eine Einrichtung, die mir der Controle halber nothwendig erschien.

Zur Messung der electromotorischen Kraft erwies sich die gewöhnliche Methode des Compensirens als unzulänglich, da die nach dem Schliessen des Stromkreises sofort eintretende Polarisation eine genaue Bestimmung der ursprünglichen electromotorischen Kraft durch Compensation unmöglich machte. Ausserdem mussten die Bestimmungen möglichst schnell nach dem Eintauchen der Drähte geschehen, da sonst eine Oxydation der reinen Kupferdrähte zu befürchten war. Das compensirende Element wurde daher weggelassen, und nur die ersten Ausschläge am Galvanometer notirt. Aus diesen Ausschlägen konnten später die electromotorischen Kräfte folgendermaassen bestimmt werden: Es wurden in der  $\text{Cu SO}_4$ -Lösung zwei Kupferdrähte mit unveränderter Oberfläche einander gegenübergestellt, so dass bei völliger Homogenität derselben das Galvanometer keinen Ausschlag zeigte. Durch den also gebildeten Stromkreis wurde ein schwacher Zweigstrom eines Daniell'schen Elementes geschickt, und der erste Ausschlag am Galvanometer beobachtet. Da die electromotorische Kraft bei der von mir getroffenen Einrichtung in jedem einzelnen Falle bekannt war, so konnte, indem das Mittel aus einigen Beobachtungen genommen wurde, festgestellt werden, welcher electromotorischen Kraft ein Scalentheil Ausschlag entsprach.

Es durfte übrigens nur der erste Ausschlag berücksichtigt werden und es war nicht nöthig, abzuwarten, bis derselbe

constant blieb, weil auch hierbei ein Einfluss der Polarisation zu erkennen war.<sup>1)</sup>

Meine Anordnung bei diesen Versuchen war, wie bereits erwähnt, so getroffen, dass mit dem oxydirten Drahte kurz nacheinander zwei reine Kupferdrähte verglichen werden konnten. Von den zwei so erhaltenen Ausschlägen wurde natürlich nur der grössere, der in der Regel auch der zuerst beobachtete war, verworthen.

In der folgenden Tabelle bedeuten die römischen Ziffern die verschiedenen Oxydationsstufen, und die unter 1 und 2 angeführten Zahlen die in zwei aufeinanderfolgenden Versuchsreihen beobachteten ersten Ausschläge beim Vergleich des oxydirten mit dem reinen Kupferdraht. In der nächsten Columne sind dann die Mittel aus beiden Beobachtungen angegeben, und in der letzten die sich daraus ergebende electromotorische Kraft in Tausendstel Daniell.

Tabelle II.

Lösung von  $\text{Cu SO}_4$  spec. Gew. 1,215  
oxydirter Draht negativ gegen den reinen

1 Scalenthail = 0,168 Tausendstel Daniell

Oxyd.	1	2	Mittelwerth	e
I	48	53	50,5	8
II	60	56	58	10
III	72	68	70	12
IV	105	98	101,5	17
V	126	120	123	21
VI	148	154	151	25
VII	160	164	162	27
VIII	148	149	148,5	25

Zwei weitere Versuchsreihen wurden mit acht frisch oxydirten Kupferdrähten in Kaliumsulfatlösung angestellt. Die Drähte waren diesmal noch länger dem heissen Luftstrom aus-

1) Aus Versuchen, die ich über die Dämpfungskraft des von mir benutzten Galvanometers anstellte, ergab sich für das logarithmische Decrement der Schwingungen bei geschlossenem Stromkreise der Werth 0,6002. Demnach müsste bei nicht vorhandener Polarisation sich der erste Ausschlag zum constanten ungefähr, wie 5:4 verhalten, während dies Verhältniss gleich 7:4 war bei dem Strom zwischen oxydirtem und reinem Kupfer, und gleich 10:4 bei dem durch die  $\text{Cu SO}_4$ -Lösung gehenden Zweigstrom des Daniell'schen Elementes.

gesetzt, wie das erste Mal, und zeigten nach dem Oxydiren folgende Farben:

- |                         |                           |                                       |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| 1. orangegelb (hell)    | 5. weiss glänzend         | } ungleiche<br>Farben-<br>vertheilung |
| 2. orangegelb (dunkler) | 6. messingfarben          |                                       |
| 3. roth                 | 7. roth, gelb, blau, grün |                                       |
| 4. violett              | 8. grau-braun             |                                       |

Tabelle III.

Lösung von  $K_2SO_4$  spec. Gew. 1,087  
Oxydirter Draht negativ gegen den reinen.

1 Scalentheil = 3,106 Tausendstel Daniell				
Oxyd.	1	2	Mittelwerth	e
I	3	3	3	9
II	4	4	4	12
III	2	2	2	6
IV	5	4	4,5	14
V	8,5	7	7,75	24
VI	31	27	29	90
VII	27	24	25,5	79
VIII	31	28	29,5	92

Abgesehen von ein paar kleinen Abweichungen, welche man einer unvollkommenen oder ungleichmässigen Ausbildung der Oxydschicht zuschreiben darf, ergibt sich also, dass die electromotorische Kraft mit zunehmender Oxydation des einen Drahtes wächst. Ihr Maximum (0,092 D.) ist grösser als sämtliche Werthe, die sich bei den Erschütterungsströmen ergeben haben, wodurch ein Nachweis für die Zulässigkeit meiner auf p. 125—126 gegebenen Erklärung geliefert ist.

In den nun folgenden Tabellen sind die Resultate der mit den übrigen Metallen angestellten Versuche zusammengefasst.

Die Zahlen haben dieselbe Bedeutung, wie in Tabelle I. Ein A bedeutet Abnahme, ein Z Zunahme.

Tabelle IV.  
Nickel.

Flüssigkeit		I	II	Bemerkungen
Dest. Wasser mit $H_2SO_4$	0,8624	+ 1	- 1	} sehr empfindlich gegen Polarisation Nach kurzer Zeit Umkehrung der Stromrichtung
	0,2348	- 2	- 1	
	0,0539	- 23	- 24	
Ni $SO_4$ (wenig sauer)	1,130	+ 46	+ 42	
	1,055	+ 17	+ 14	
	1,020	+ 6	+ 9	

Tabelle V.  
Cadmium.

Flüssigkeit	I	II	Bemerkungen	
Dest. Wasser mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>1)</sup>	183,00	+ 7 (A b. - 3)	+ 6 (A b. - 1)	} Anfangs sehr schnelle Abnahme
	20,34	+ 8	+ 1 (A b. - 2)	
	0,9898	+ 16	+ 15	
	0,6272	+ 15	+ 16	
	0,1127	+ 22	+ 24	
Cd SO <sub>4</sub>	1,135	+ 7	+ 8	} zuerst constant
	1,065	+ 4 (Z b. + 15)	+ 4 (Z b. + 12)	
	1,010	+ 5 (Z b. + 21)	+ 9 (Z b. + 24)	
Cd Br <sub>2</sub>	1,079	+ 11	+ 10	
Mg SO <sub>4</sub>	1,040	+ 25	+ 25	

Tabelle VI.  
Zink.

Flüssigkeit		I	II	Bemerkungen
Dest. Wasser	{ 0,9898	− 29	− 23	} zuerst ganz kurze Zeit positiv
mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	{ 0,6272	− 9	− 10	
	{ 0,1127	− 4	− 1	
Zn SO <sub>4</sub>	{ 1,400	+ 23	+ 21	} Maximalwerth sehr schnell erreicht
	{ 1,300	+ 22	+ 22	
	{ 1,178	+ 19	+ 18	
Mg SO <sub>4</sub>	1,040	+ 17	+ 15	} Widerstand für genaue Messungen zu gross
H <sub>2</sub> O (destillirt)		grösserals + 150		

Tabelle VII.  
Silber.

Flüssigkeit		I	II	Bemerkungen
Dest. Wasser	} 0,772	- 35	- 40	{ Maximalwerth schnell erreicht
mit $H_2SO_4$				
Ag $NO_3$	1,105	+ 2	+ 2	Anfangs kein Strom

Bei den beiden letzten Versuchen mit Silber in Silbernitratlösung wurde, um eine chemische Einwirkung des Tageslichtes zu verhindern, die Flüssigkeit mit einer Verdunkelungsvorrichtung umgeben.

Wir finden in diesen Tabellen eine Bestätigung und Er-

1) Wegen des positiven Vorzeichens schien es zweckmässig, in diesem Fall noch höhere Concentrationen anzuwenden.



weiterung dessen, was über die Erschütterungsströme beim Kupfer gesagt ist.

Am deutlichsten zeigt sich dies beim Zink: bei angesäuerten Flüssigkeiten negatives, bei neutralen positives Vorzeichen. Das Wachsen der electromotorischen Kraft mit zunehmendem Säuregehalt des Wassers deutet darauf hin, dass die angewandten Concentrationen noch nicht stark genug waren, um eine vollständige Auflösung der Oxydschicht an der bewegten Electrode herbeizuführen. Die Auflösung war jedoch soweit vorgeschritten, dass das darunter befindliche Zink electromotorisch wirksam wurde, was in desto höherem Grade der Fall sein musste, je kleiner die Dicke der Oxydschicht war. Das positive Vorzeichen, welches im Anfange bei den Lösungen mit geringerem Säuregehalt beobachtet wurde, hat wahrscheinlich seinen Grund in einer durch das Zink bewirkten Wasserzersetzung. Der sich dabei an den beiden Electroden abscheidende Wasserstoff wird von der bewegten entfernt, woraus sich das anfängliche positive Verhalten der ruhenden Electrode erklärt. Bei fortdauernder Bewegung löst sich dagegen auch die Oxydschicht, und das electromotorische Verhalten der bewegten Electrode ändert sich nun nach der positiven Seite.

Fast noch deutlicher, als beim Zink, ist ein Einfluss des Wasserstoffes beim Nickel zu erkennen. Wollte man hier das Vorhandensein desselben in Abrede stellen, so wäre es unerklärlich, wie das electromotorische Verhalten des ruhenden Drahtes mit zunehmender Concentration der beiden angewandten Lösungen sich nach der positiven Seite hin ändern könne. Eine einfache Erklärung findet diese Erscheinung dagegen in einer Wasserzersetzung durch die Nickelelektroden. Da nämlich auch die Nickelsulfatlösung etwas sauer reagirte, so musste bei beiden Flüssigkeiten ein Zunehmen der Concentration eine stärkere Wasserstoffentwicklung zur Folge haben, woraus sich dann das Weitere von selbst ergibt. Im Uebrigen macht sich auch hier derselbe Unterschied in der Richtung der Erschütterungsströme bemerkbar, wie bei Kupfer und Zink.

Weniger deutlich zu erkennen ist dieser Unterschied beim Cadmium, doch sehen wir auch hier mit wachsendem Säuregehalt im Verhalten der ruhenden Electrode eine unverkenn-

bar  
obe  
sch  
obe  
Ca  
übr  
Mg  
geh  
cen  
mer  
Cu

An  
han  
dar  
die  
Ver  
Str  
ges

die

Ein  
fläc  
stel  
hal

in

tro  
übe  
die

ber  
Cor  
Ele

bare Aenderung nach der negativen Seite und haben bei der obersten Concentration auch schon einen „anodischen“ Erschütterungsstrom. Wir müssen daher annehmen, dass die oben erwähnte Grenze in dem Säuregehalt der Flüssigkeit bei Cadmium höher liegt, wie bei Kupfer, Zink und Nickel. Die übrigen, von mir angewandten Lösungen,  $\text{Cd SO}_4$ ,  $\text{Cd Br}_2$ ,  $\text{Mg SO}_4$ , haben, wie zu erwarten war, das positive Zeichen ergeben; bei  $\text{Cd SO}_4$  ist ausserdem wieder mit abnehmender Concentration ein Steigen der electromotorischen Kraft zu bemerken. Dieselbe Erscheinung ist bereits bei Cu in lufthaltigem  $\text{Cu SO}_4$  besprochen worden.

Die mit Silber angestellten Versuche berechtigen zu der Annahme, dass es sich auch hier um die Bildung eines Oxydes handelt. Es lag mir natürlich besonders in diesem Falle daran, zwei völlig homogene Electroden herzustellen. Soweit dies überhaupt möglich ist, erreichte ich es auch, da beim Vergleiche derselben das Galvanometer nicht den geringsten Strom anzeigte, sodass eine Polarisaton der Electroden ausgeschlossen war.

#### IV. Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

Zum Schlusse sei noch einmal eine kurze Uebersicht über die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gegeben.

Sämmtliche, von mir angewandten Metalle erleiden beim Eintauchen in eine Flüssigkeit eine Veränderung ihrer Oberfläche, die zwar nicht immer dem Auge sichtbar ist, sich aber stets durch die Aenderung in ihrem electromotorischen Verhalten bemerklich macht.

Wird nun eine von zwei Electroden desselben Metalles in einer Flüssigkeit bewegt, so kann zweierlei eintreten:

1. Die Oberflächenschicht wird von der bewegten Electrode soweit gelöst, dass sich zwei ungleiche Erreger gegenüber stehen. Dann ist die ruhende Electrode negativ gegen die bewegte.

2. Die Lösung geht so schwach vor sich, dass nur die benachbarten Flüssigkeitsschichten verändert werden, und ein Concentrationsstrom entsteht. In diesem Fall ist die ruhende Electrode positiv gegen die bewegte.

Beide Wirkungen können sich auch über einander lagern.

Eine Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Concentration findet statt

1. bei äusserst verdünnten Säuren, in denen die Auflösung der Oxydschicht nur so weit vor sich geht, dass das darunter befindliche Metall zwar electromotorisch wirksam wird, aber noch nicht entblösst ist. (Eine Abnahme des Säuregehalts hat dann auch ein Sinken der electromotorischen Kraft zur Folge).

2. bei stark lufthaltigen Lösungen, in denen die Auflösung der Oxydschicht eine noch geringere ist. (Hier nimmt, wie bei den Warburg'schen Luftelementen, die electromotorische Kraft mit abnehmender Concentration zu).

Die für die electromotorische Kraft  $\text{Cu O} | \text{Cu SO}_4 | \text{Cu}$  und  $\text{Cu O} | \text{K}_2 \text{SO}_4 | \text{Cu}$  gefundenen Werthe können ihrem Vorzeichen und ihrer Grösse nach als eine Bestätigung der für die „anodischen“ Erschütterungsströme gegebenen Erklärung angesehen werden.

Auch beweisen die mit Kupferoxyd angestellten Versuche die sub 1. angeführte Aenderung der electromotorischen Kraft.

Eine Ausnahme von der genannten Regel kann dann eintreten, wenn durch das Metall eine Wasserzersetzung verursacht wird, wie es z. B. bei Nickel und Zink der Fall ist. In solchen Fällen zeigt sich im electromotorischen Verhalten der ruhenden Electrode eine Aenderung nach der positiven Seite, welche unter Umständen die Wirkung der Oxydschicht noch überwiegen kann.

VIII. Ueber die Gordon-Winkelmann'sche  
Methode zur Messung von Dielectricitätsconstanten;  
von E. Cohn.

1. Vor einiger Zeit hat Winkelmann<sup>1)</sup> eine sehr einfache Methode zur Messung von Dielectricitätsconstanten (D.-C.) angegeben und ihre Brauchbarkeit an einer Reihe fester und flüssiger Substanzen geprüft. Die Resultate sind in guter Uebereinstimmung mit denjenigen, welche von anderen Beobachtern nach anderen Methoden gewonnen wurden.

Neuerdings hat nun Tscheglajew<sup>2)</sup> Beobachtungen angestellt nach einer Methode, welche von der Winkelmann'schen in nichts Wesentlichem abweicht. Die Resultate aber widersprechen in höchst auffälliger Weise denjenigen aller früheren Beobachter; sie ergeben nämlich durchweg die Bestätigung der Beziehung  $K = n_{\infty}^2$ , wo  $K$  die D.-C. und  $n_{\infty}$  den aus optischen Daten berechneten Werth des Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen bezeichnet. Tscheglajew gibt z. B. für Wasser  $K = 1,75$ , während alle übrigen Beobachter Werthe in der Nähe von 80 gefunden haben; um so besser stimmt freilich  $\sqrt{1,75} = 1,323^3)$  mit  $n_{\infty} = 1,323$ . Aehnlich verhält es sich mit Aethylalkohol und Amylalkohol.

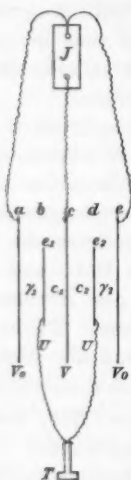
Indem ich mir von der Entstehung dieser zweifellos falschen Versuchsergebnisse Rechenschaft zu geben suchte, bemerkte ich, dass der Winkelmann'schen Methode ein principieller Fehler anhaftet, dessen Einfluss wohl durch die Sorgfalt und vorurtheilsfreie Kritik des Beobachters bis zu einem gewissen Grade beseitigt werden kann, — welchen hervorzuheben ich aber um so mehr für nothwendig halte, als die Methode sich durch Einfachheit der Apparate und der Beobachtung vor allen anderen empfiehlt.

1) Winkelmann, Wied. Ann. 38. p. 161. 1839.

2) Tscheglajew, J. d. russ. phys.-chem. Ges. 23. (2) p. 470. 1891 (russisch); Ref. Beibl. 15. p. 651.

3) Nach dem Original citirt.

2. Winkelmann's Methode steht in engster Beziehung zu derjenigen, nach welcher bereits vor längerer Zeit Gordon<sup>1)</sup> D.-C. bestimmt hat. Die Veränderungen stellen sich wesentlich als Vereinfachungen dar; sie bestehen darin, dass Winkelmann erstens als Messinstrument ein Telephon statt eines Electrometers benutzt, zweitens zwei Condensatorplatten entfernt. Denken wir uns an Gordon's Versuchsanordnung die ersterwähnte Abänderung vorgenommen, die zweite aber zunächst nicht, so entsteht folgendes Schema (vgl. die Figur):



Mit dem einen Pol der secundären Rolle eines Inductoriums  $I$  sind die Platten  $a$  und  $c$ ; mit dem anderen Pol ist die Platte  $e$  verbunden; zwischen den Platten  $b$  und  $d$  befindet sich eine Leitung, in welche ein Telephon  $T$  eingeschaltet ist. Ist zu beiden Seiten von  $c$  alles symmetrisch, so wird das Telephon schweigen. Wird dann zwischen  $a$  und  $b$  eine dielectricische Schicht eingeschoben, so wird es tönen, — aber dadurch wiederum zum Schweigen gebracht werden können, dass man die Platte  $a$  um eine bestimmte Strecke von  $b$  entfernt. Aus der Grösse dieser Verschiebung und der Dicke der dielectricischen Schicht berechnet sich dann ihre D.-C.  $K$  — wenn der Plattenabstand klein ist gegen die Dimensionen der Platten — nach dem Princip, dass

eine Schicht des Dielectricums von der Dicke  $d$  gleichwerthig ist einer Luftschicht von der Dicke  $d/K$ .

Wir haben die Bedingung für das Verstummen des Telephons analytisch zu formuliren. Die Bedingung ist diese: beim Spiel des Inductoriums müssen die Potentiale der Platten  $b$  und  $d$  einander gleich bleiben, ohne dass ein Austausch von Electricität zwischen ihnen stattfindet. Es seien nun die geometrischen Verhältnisse derartig, dass die Platte  $b$  im elec-

1) Gordon, *Treatise on Electr. and Magn.* 1. p. 109 ff.; auch bei Mascart, *Statistische Electr.*, deutsch von Wallentin. 1. p. 893 ff.; Wiedemann, *Electr.* 2. p. 39.

trischen Sinne als von  $a$  und  $c$  völlig eingeschlossen betrachtet werden kann (und ebenso  $d$  von  $c$  und  $e$ ). Es bezeichne

$V_0$  das Potential von  $a$  und  $e$

$V$  „ „ „ „  $c$

$U$  „ „ „ „  $b$  und  $d$

$e_1$  die Electricitätsmenge auf  $b$

$e_2$  „ „ „ „  $d$ ,

dann ist

$$\begin{cases} e_1 = c_1(U - V) + \gamma_1(U - V_0) \\ e_2 = c_2(U - V) + \gamma_2(U - V_0), \end{cases}$$

wo die  $c$  und  $\gamma$  positive Coefficienten bezeichnen, deren Werthe sich ändern, wenn in dem betreffenden Raum (vgl. die Figur) planparallele Schichten eines anderen Dielectricums eingeschoben werden. Die gesuchte Bedingung kann also so formulirt werden: Die Coefficienten  $c$  und  $\gamma$  müssen solche Werthe haben, dass bei willkürlichen Aenderungen von  $V$  und  $V_0$  die Grössen  $e_1$  und  $e_2$  constant bleiben. Das ergibt:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}.$$

Diese Bedingungsgleichung folgt aber ebenso, wenn man nur für  $V$  willkürliche Aenderungen zulässt, dagegen für  $V_0$  einen festen Werth vorschreibt, indem man die Platten  $a$  und  $e$  sammt dem einen Pol des Inductoriums zur Erde ableitet.

3. Aus dieser zuletzt erwähnten Anordnung entsteht nun Winkelmann's Versuchsschema, wenn wir die Platten  $a$  und  $e$  in grosse Entfernung gebracht denken.<sup>1)</sup> Die Veränderung, die hierdurch hervorgebracht wird, lässt sich im allgemeinsten Falle in folgender Weise aussprechen: Bisher endeten alle Kraftlinien, die von  $b$  (bez.  $d$ ) ausgehen, entweder auf  $a$  (bez.  $e$ ) oder auf  $c$ . Jetzt endet ein Theil der Kraftlinien auf  $c$ , der Verlauf der übrigen ist durch das Versuchsschema nicht bestimmt; sie finden ihr Ende auf den Leitern der Umgebung, den Begrenzungsflächen des Zimmers, dem Körper des Beobachters. Dieser ganze von Kraftlinien erfüllte Raum bildet jetzt das Object der Messung; jede Lagenänderung von Körpern in diesem Raum ändert die Vertheilung der Kraftlinien.

1) Das Dielectricum wird dann zwischen  $b$  und  $c$  eingeschoben.

Nehmen wir den einfachsten Fall, der zugleich meistens der Wirklichkeit entsprechen wird: alle umgebenden Leiter seien — in *electrostatisch* ausreichender Weise — mit der Erde verbunden. Dann bleibt die *Form* unseres Ansatzes bestehen, nur die Werthe der Coefficienten sind geändert. Es folgt:

a) Die Coefficienten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  werden im allgemeinen nicht einander gleich sein; das Verstummen des Telephons wird folglich im allgemeinen nicht bei symmetrischer Stellung der Platten *b* und *d* gegenüber *c* (und Luft auf beiden Seiten) eintreten. So verhielt es sich thatsächlich bei Winkelmann's Versuchen.<sup>1)</sup>

b) Dieser Umstand beeinträchtigt das Versuchsergebniss nicht, sofern  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  nur während des Versuches constant bleiben, — d. h. sofern ausser der Einführung der dielectricischen Schicht im ganzen Felde keine Veränderungen vor sich gehen. Hingegen

c) jede Veränderung in der Umgebung, z. B. jeder Ortswechsel des Beobachters zwischen den beiden Theilen des Versuches, bildet eine Fehlerquelle, deren Einfluss sich der genauen Berechnung entzieht.

Wohl definite Verhältnisse gewinnt man hier, wie bei allen electrostatischen Messungen nur dadurch, dass man das electricische Feld durch gute Leiter allseitig begrenzt. Eine Anordnung nach dem Schema unserer Figur würde dieser Forderung genügen und keinen der Vorzüge opfern, welche Winkelmann's Methode im übrigen auszeichnen.

Strassburg i. E., März 1892.

1) Winkelmann, l. c. p. 164.



**IX. Mechanische Darstellung der electromagnetischen Erscheinungen in ruhenden Körpern; von A. Sommerfeld.**

Um zu einer mechanischen Darstellung der magnetischen Kraft zu gelangen, macht Sir W. Thomson die Hypothese<sup>1)</sup>, der Aether sei ein incompressibler Stoff, welcher *Quasi-Starrheit* besitzt; d. h. zur Rotation eines Volumenelementes des Aethers wird eine Kraft erfordert, welche dem *Drehungswinkel* proportional ist. Sonstigen Bewegungen und Formveränderungen gegenüber verhält sich der Aether wie eine reibungslose Flüssigkeit. Wir adoptiren diese Hypothese, wollen sie aber in anderer Richtung verwerthen, wie Thomson, indem wir diejenige Grösse der electricischen Kraft proportional setzen, welche Thomson für die magnetische in Anspruch nimmt und indem wir ausser den Rotations- auch Translationsbewegungen des Aethers betrachten. Wir kommen so zu einem Gleichungssysteme, welches genau mit den Gleichungen von Hertz für die electromagnetischen Erscheinungen in Nichtleitern übereinstimmt.

Die Hypothese von Sir W. Thomson wird gewissermaassen ergänzt durch die folgende: Der Aether bewegt sich wie eine incompressible Flüssigkeit, welche *Quasi-Viscosität* besitzt: das soll heissen: der Rotation eines Volumenelementes wirkt eine Kraft entgegen, welche proportional der *Drehungsgeschwindigkeit* ist. Diese Hypothese führt zu einem Gleichungssystem, welches mit den Gleichungen von Hertz für einen vollkommenen (d. h. dielectricisch nicht polarisirbaren) Leiter identisch ist. Danach wäre der Unterschied zwischen Leiter und Nichtleiter der, dass der Aether im Leiter sich ähnlich wie eine reibende Flüssigkeit, im Nichtleiter ähnlich wie ein fester Körper verhält. Eine Combination beider Eigenschaften gibt die allgemeinen Gleichungen für den Zusammenhang der electricischen und magnetischen Kräfte.

1) Sir W. Thomson, *Mathematical and Physical Papers* 3. Art. 49. § 24 u. f.

Durch diese Modifikationen bez. Erweiterungen der Thomson'schen Hypothese genügt man den Anforderungen, welche man nach Thomson an eine befriedigende Darstellung der electrodynamischen Erscheinungen zu stellen hat.<sup>1)</sup> Es fragt sich aber, ob die Quasi-Starrheit und die Quasi-Viscosität physikalisch denkbar sind. Die erstere erläutert Thomson durch ein Modell<sup>2)</sup>, indem er ohne Annahme von Kräften die gewünschte Beschaffenheit des Aethers lediglich durch die Eigenschaften fester und flüssiger Körper und durch Bewegungen solcher erklärt. Ein Modell für die Quasi-Viscosität ist leicht hergestellt, wenn man die Anwesenheit der ponderablen Molecüle in Leitern berücksichtigt. Auch im Leiter möge der Aether als reibungslose Flüssigkeit gedacht werden, welche die ponderablen Molecüle benetzt. Die Molecüle bestehen aus einem kugelförmigen Kern und einer ihn umhüllenden Schale. Der Kern wird durch die hier zu betrachtenden Vorgänge nicht bewegt, dagegen wird die Schale rotirt u. zw. nothwendigerweiser mit derselben Geschwindigkeit wie die umgebende Aetherflüssigkeit. An der Grenze von Schale und Kern entstehen dann Reibungskräfte, welche der üblichen Annahme zufolge der relativen Geschwindigkeit beider, d. i. der absoluten Rotationsgeschwindigkeit des Aethers proportional sind. Bei der complicirten molecularen Zusammensetzung der Körper werden in Wirklichkeit die Verhältnisse nicht so einfach liegen. Es sollte durch die vorstehende Auseinandersetzung nur gezeigt werden, dass der quasi-reibende Aether physikalisch nicht undenkbar ist.

Die Annahme eines gewöhnlichen festen Körpers bez. einer gewöhnlichen reibenden Flüssigkeit für den Aether genügt, wenn man sich auf das Innere eines Nichtleiters bez. eines Leiters beschränkt; die Quasi-Zustände werden wegen der Vorgänge an der Grenze zweier Medien eingeführt.

#### § 1. Bewegungsgleichungen des freien Aethers.

Wir nennen  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  die Verrückungscomponenten eines Punktes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  in einem nach den Coordinatenachsen orien-

1) Sir W. Thomson, § 47 der citirten Abb.

2) Sir W. Thomson, Math. and Phys. Pap. Art. 50. und Art. 52 § 21—23.

tirten rechtwinkligen Volumenelement mit der Dichtigkeit  $\rho$ . Die Geschwindigkeitscomponenten heissen  $u, v, w$ , die Componenten des Drehungswinkels  $U, V, W$ , so dass

$$u = \frac{\partial \xi}{\partial t}, \quad v = \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad w = \frac{\partial \zeta}{\partial t},$$

$$U = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x} \right), \quad V = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} - \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right), \quad W = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \eta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial y} \right).$$

Zu einer Drehung um den Winkel  $U$  wird der Voraussetzung nach eine Kraft erfordert, welche proportional zu  $U$ , also etwa gleich  $(k/2)U$  ist. Es treten daher ausser den gewöhnlichen Druckkräften:

$$(1) \quad X_x = Y_y = Z_z = p$$

die folgenden auf:

$$(1) \quad Y_z = -Z_y = \frac{k}{2} U, \quad Z_x = -X_z = \frac{k}{2} V, \quad X_y = -Y_x = \frac{k}{2} W.$$

Für die Bewegung parallel der  $X$ -Axe gilt daher die Gleichung:

$$\rho \frac{d^2 \xi}{dt^2} = \frac{k}{2} \left( \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial W}{\partial y} \right) - \frac{\partial p}{\partial x}.$$

Hier ist

$$\frac{d^2 \xi}{dt^2} = \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Wir setzen voraus<sup>1)</sup>, dass die vorkommenden Geschwindigkeiten sämtlich so klein sind, dass auf der rechten Seite die letzten Glieder gegen das erste vernachlässigt werden dürfen. Dann ist in erster Annäherung  $(d^2 \xi / dt^2) = (\partial u / \partial t)$ . Unsere obige Gleichung lautet daher nebst 2 entsprechenden:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{k}{2} \left( \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial W}{\partial y} \right) - \frac{\partial p}{\partial x}$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{k}{2} \left( \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial z} \right) - \frac{\partial p}{\partial y}$$

$$\rho \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{k}{2} \left( \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial x} \right) - \frac{\partial p}{\partial z}.$$

Wir betrachten nur solche Bewegungen, bei denen der Aether im Unendlichen ruht. Dann ist im Unendlichen  $\partial p / \partial x = \partial p / \partial y = \partial p / \partial z = 0$ . Wir differentieren die 1., 2. und 3. der vorstehenden Gleichungen bez. nach  $x, y$  und  $z$ , wobei wir voraussetzen, dass die hierbei auftretenden Diffe-

1) Vgl. Sir W. Thomson, Math. and Phys. Pap. Art. 49. § 11.

rentialquotienten;  $\partial \varrho u / \partial x$  etc.,  $\partial^2 V / \partial x \partial z$  etc. existiren. Durch Summation ergibt sich dann wegen der Incompressibilitätsbedingung  $\Delta p = 0$ . Aus den vorstehenden Gleichungen für  $p$  folgt<sup>1)</sup>:  $p$  ist constant, d. h. unabhängig von  $x, y, z$ . Unsere Gleichungen gehen daher über in:

$$(2a) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{k}{2} \left( \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial W}{\partial y} \right) \\ \varrho \frac{\partial v}{\partial t} &= \frac{k}{2} \left( \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial z} \right) \\ \varrho \frac{\partial w}{\partial t} &= \frac{k}{2} \left( \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial x} \right). \end{aligned} \right. \quad (3)$$

Als Definitionsgleichung für  $U$  gilt:  $U = \frac{1}{2} (\partial \zeta / \partial y - \partial \eta / \partial z)$ . Aus dieser und den entsprechenden Gleichungen für  $V$  und  $W$  folgt durch Differentiation nach  $t$ :

$$(2b) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial V}{\partial t} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial W}{\partial t} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right), \end{aligned} \right.$$

und durch Differentiation derselben Gleichungen nach  $x, y, z$  und Summation:

$$(2c) \quad \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z} = 0;$$

endlich fügen wir noch die Incompressibilitätsbedingung hinzu:

$$(2d) \quad \frac{\partial \varrho u}{\partial x} + \frac{\partial \varrho v}{\partial y} + \frac{\partial \varrho w}{\partial z} = 0.$$

Die in der Volumeinheit des Aethers enthaltene kinetische Energie beträgt:

$$E_k = \frac{\varrho}{2} (u^2 + v^2 + w^2)$$

und die bei der Drehung eines Volumelementes aufgewandte Arbeit, gleichfalls berechnet auf die Einheit des Volumens:

$$E_p = \frac{k}{2} (U^2 + V^2 + W^2).$$

1) Vgl. Kirchhoff, Mechanik, 16. Vorlesung § 7.

Wir nennen  $E_p$  die potentielle Energie; diese Bezeichnung wird dadurch gerechtfertigt; dass, wie sich aus bekannten Rechnungen<sup>1)</sup> ergibt, für ein vollständiges System<sup>2)</sup>, d. h. für ein Gebiet, auf dessen Oberfläche entweder die  $u$ ,  $v$ ,  $w$  oder die  $U$ ,  $V$ ,  $W$  sämmtlich verschwinden, die Gleichung besteht:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\tau (E_k + E_p) = 0.$$

Die gesammte Energie ist

$$(3) \quad E = E_p + E_k = \frac{k}{2} (U^2 + V^2 + W^2) + \frac{q}{2} (u^2 + v^2 + w^2).$$

## § 2. Bewegungsgleichungen in Nichtleitern.

Unsere bisherigen Gleichungen stellen die electrodynamischen Erscheinungen im freien Aether dar. Aendern wir die Werthe der Constanten  $k$  und  $q$ , so kommen wir zu den Gleichungen für Nichtleiter im allgemeinen. Wir zeichnen die Werthe dieser Grössen im freien Aether durch den Index 0 aus, und nennen die Verhältnisszahlen:

$$\epsilon = \frac{k_0}{k}, \quad \mu = \frac{q}{q_0},$$

die Dielectricitäts- bez. die Magnetisirungsconstante des betreffenden Nichtleiters. Ferner möge

$$A = 2 \sqrt{\frac{q_0}{k_0}}$$

die „reciproke Lichtgeschwindigkeit im freien Aether“ heissen. Endlich definiren wir als electriche und magnetische Kräfte Grössen  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ , welche mit  $U$ ,  $V$ ,  $W$ ,  $u$ ,  $v$ ,  $w$  proportional sind, nämlich

$$X = c_1 U, \quad Y = c_1 V, \quad Z = c_1 W \quad c_1 = \frac{k}{k_0} \sqrt{4\pi k_0}$$

$$L = c_2 u, \quad M = c_2 v, \quad N = c_2 w \quad c_2 = -\sqrt{4\pi} q_0.$$

Dann gehen die Gleichungen (2a) und (2b) über in die Gleichungen (4) bei Hertz und die Gleichung (3) in:

$$(3a) \quad E = \frac{\epsilon}{8\pi} (X^2 + Y^2 + Z^2) + \frac{\mu}{8\pi} (L^2 + M^2 + N^2).$$

1) Vgl. z. B. H. Hertz, Wied. Ann. 40. p. 583. § 3. 1890.

2) Vgl. H. Hertz, Wied. Ann. 40. p. 601. § 11. 1890.

Aus den Gleichungen (2c) und (2d) ergibt sich ausserdem :

$$(4c)(4d) \quad \frac{\partial \varepsilon X}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon Y}{\partial y} + \frac{\partial \varepsilon Z}{\partial z} = 0 = \frac{\partial \mu L}{\partial x} + \frac{\partial \mu M}{\partial y} + \frac{\partial \mu N}{\partial z}.$$

Die Giltigkeit der ersten dieser Gleichungen soll jedoch beschränkt werden. Es könnte nämlich sein, dass die Differentiationen, welche zu der Gleichung (2c) führten, unerlaubt sind. Wir schreiben den ponderablen Moleculen die Eigenschaft zu, den Aether derartig unstetig zu verdrehen, dass dieses eintritt und sagen, dass da, wo die Gleichung (4c) nicht erfüllt ist, sich eine gewisse Menge „wahrer Electricität“ befinde. Im freien Aether, wo ponderable Moleculen nicht vorhanden sind, ist die Gleichung (4c) nothwendigerweise stets erfüllt. (Vgl. hierzu § 7 dieser Arbeit.)

### § 3. Bewegungsgleichungen des Aethers in vollkommenen Leitern.

Wir betrachten, wie früher, ein parallelopipedisches Volumelement. Die Verückungscomponenten seien  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ , die Componenten der Geschwindigkeit  $u$ ,  $v$ ,  $w$ . Mit  $U$ ,  $V$ ,  $W$  bezeichnen wir (im Gegensatz zu dem Früheren) die Rotationsgeschwindigkeiten (Wirbelcomponenten), so dass z. B. wird:

$$U = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \right)$$

Nach unseren fundamentalen Annahmen besitzt der Aether in Leitern „Quasi-Viscosität“, d. h. bei der Rotation des Theilchens tritt eine Kraft auf, welche der Rotation entgegenwirkt und der Rotationsgeschwindigkeit proportional ist. Bezeichnet daher  $\sigma/2$  eine die Quasi-Viscosität messende Constante,  $p$  und  $\rho$ , wie früher, Druck und Dichtigkeit, so sind die im Volumelement auftretenden Druckkräfte gegeben durch

$$(5) \quad \begin{cases} Y_z = -Z_y = \frac{\sigma}{2} U, & Z_x = -X_z = \frac{\sigma}{2} V, & X_y = -Y_x = \frac{\sigma}{2} W. \\ X_x = Y_y = Z_z = p \end{cases}$$

Setzt man auch hier die Geschwindigkeiten genügend klein voraus, so schliesst man wie in § 1, dass  $p$  in erster Annäherung von  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig ist und erhält die Gleichungen:

$$(6a) \quad \begin{cases} \sigma \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\sigma}{2} \left( \frac{\partial V}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial y} \right) \\ \sigma \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\sigma}{2} \left( \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial z} \right) \\ \sigma \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\sigma}{2} \left( \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial x} \right), \end{cases}$$

wo die  $U, V, W$  jetzt defnirt sind durch die Gleichungen:

$$(6b) \quad U = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \right) \quad V = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \right) \quad W = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right)$$

Die in der Volumeinheit enthaltene kinetische Energie ist, wie früher:

$$E_k = \frac{\sigma}{2} (u^2 + v^2 + w^2).$$

Wir sind aber nicht berechtigt, die Grösse

$$E_w = \sigma (U^2 + V^2 + W^2)$$

als potentielle Energie zu bezeichnen. Vielmehr folgt aus den Gleichungen (6) durch bekannte Rechnungen, dass für ein vollständiges System gilt:

$$\int d\tau \frac{\partial E_k}{\partial t} = - \int d\tau E_w$$

Die rechts stehende Grösse liefert die in der Zeiteinheit für die electromagnetischen Vorgänge verlorengehende Energiemenge. Wir nehmen an, dass wie bei allen Reibungserscheinungen die verschwindende kinetische Energie in Wärme umgesetzt wird und nennen  $E_w$  die „Joule'sche Wärme“.

#### § 4. Bewegungsgleichungen in Halbleitern.

Der vollkommene Leiter ist lediglich eine Abstraction. Die in der Natur vorkommenden dielectricisch polarisirbaren Leiter, die „Halbleiter“, erklären wir durch eine Vereinigung der Eigenschaften von Leiter und Nichtleiter. In dieser Hinsicht nehmen wir die sonst schon aufgestellte Hypothese an, dass ein Halbleiter anzusehen sei als ein Leiter in dem nichtleitende, oder als ein Nichtleiter, in dem leitende Teilchen eingelagert sind. Denken wir an die in der Einleitung versuchte Erklärung der Quasi-Viscosität, so ergibt sich dieses von selbst. Wir haben dann um jedes der ihrer Lage nach festen ponderablen Molecüle einen Raum abzugrenzen, die



Wirkungssphäre der Molecüle, in welchem der Aether Quasi-Viscosität besitzt, da in ihm die Eigenschaften des Aethers wesentlich durch die Anwesenheit der Molecüle bestimmt werden. In den übrig bleibenden Theilen des Raumes wird der Aether sich im Wesentlichen so verhalten, als ob ponderable Molecüle überhaupt nicht vorhanden wären. Hier wird dem Aether demnach Quasi-Starrheit zukommen.

Wir machen im Folgenden die vereinfachende Annahme, dass die beiden Zustände des Aethers unvermittelt ineinander übergehen, eine Annahme, mit der wir uns der Wirklichkeit jedenfalls annähern werden, und dass die Dichtigkeit des Aethers in den leitenden und nichtleitenden Theilchen dieselbe sei. In dem Volumelemente  $d\tau$  sei  $\alpha d\tau$  das Volumen der nichtleitenden,  $(1 - \alpha) d\tau$  das der leitenden Theile. Es muss  $d\tau$  so gross sein, dass zu einem Volumelemente  $d\tau'$  von gleicher Grösse und anderer Lage eine Zahl  $\alpha'$  gehört, welche sich nicht merklich von  $\alpha$  unterscheidet. Für nichtleitende bez. für leitende Partikelchen bedeuten  $\xi^{(1)} \dots, \xi^{(2)} \dots, u^{(1)} \dots, u^{(2)} \dots, U^{(1)} \dots, U^{(2)} \dots$  dieselben Grössen, welche früher  $\xi, u, U$  hiessen, so dass z. B. wird:

$$U^{(1)} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \zeta^{(1)}}{\partial y} - \frac{\partial \eta^{(1)}}{\partial x} \right), \quad U^{(2)} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w^{(2)}}{\partial y} - \frac{\partial v^{(2)}}{\partial x} \right).$$

Die Gleichungen für die Bewegung eines nichtleitenden Theilchens parallel der X-Axe lauten dann:

$$(7a) \quad \rho \frac{\partial u^{(1)}}{\partial t} = \frac{\sigma}{2} \left( \frac{\partial V^{(1)}}{\partial x} - \frac{\partial W^{(1)}}{\partial y} \right), \quad \frac{\partial U^{(1)}}{\partial t} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w^{(1)}}{\partial y} - \frac{\partial v^{(1)}}{\partial x} \right)$$

und die entsprechenden Gleichungen für ein leitendes Theilchen:

$$(7b) \quad \rho \frac{\partial u^{(2)}}{\partial t} = \frac{\sigma}{2} \left( \frac{\partial V^{(2)}}{\partial x} - \frac{\partial W^{(2)}}{\partial y} \right), \quad U^{(2)} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w^{(2)}}{\partial y} - \frac{\partial v^{(2)}}{\partial x} \right).$$

Wir müssen jetzt Grössen  $u \dots, U \dots$  einführen, welche dem Gemische (und nicht den Theilen desselben) charakteristisch sind. In dieser Beziehung bieten sich die Componenten der Bewegung des Schwerpunktes von  $d\tau$  dar, nämlich:

$$(8) \quad \begin{cases} u = \alpha u^{(1)} + (1 - \alpha) u^{(2)}, & v = \alpha v^{(1)} + (1 - \alpha) v^{(2)}, \\ w = \alpha w^{(1)} + (1 - \alpha) w^{(2)} \end{cases}$$

An der Grenze eines leitenden und nichtleitenden Partikels müssen die zur Trennungsfläche senkrechten Kraftcom-

ponenten einander gleich sein. Längs einer der  $X$ - $Z$ -Ebene parallelen Trennungsfläche wird daher:

$$(9) \quad \begin{cases} k F^{(1)} = \sigma F^{(2)}, & k W^{(1)} = \sigma W^{(2)}, \\ \text{Ebenso wird:} \\ k U^{(1)} = \sigma U^{(2)}. \end{cases}$$

da auch Stellen vorhanden sein müssen, an denen die Trennungsfläche der  $Z$ - $X$  und der  $X$ - $Y$ -Ebene parallel ist. Da wir uns ferner  $d\tau$  so klein denken, dass in seinem Innern die Grössen  $U^{(1)}$ .. für die nichtleitenden und  $U^{(2)}$  für die leitenden Theile als constant angesehen werden dürfen, so folgt, dass die in den Gleichungen (9) vorkommenden Grössen für das in  $d\tau$  enthaltene Gemisch charakteristisch sind.

Multiplicirt man die Gleichungen (7a) und (7b) mit  $\alpha$  und  $1 - \alpha$  und addirt, so ergibt sich, wenn man noch  $U$ .., statt  $U^{(1)}$ .. schreibt mit Rücksicht auf (8):

$$(10) \quad \begin{cases} \rho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{k}{2} \left( \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial W}{\partial y} \right), & \alpha \frac{\partial U}{\partial t} + (1 - \alpha) \frac{k}{\sigma} U = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial r}{\partial z} \right) \\ \rho \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{k}{2} \left( \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial z} \right), & \alpha \frac{\partial V}{\partial t} + (1 - \alpha) \frac{k}{\sigma} V = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \rho \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{k}{2} \left( \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial x} \right), & \alpha \frac{\partial W}{\partial t} + (1 - \alpha) \frac{k}{\sigma} W = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial r}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right) \end{cases}$$

Als kinetische Energie der Volumeinheit des Gemisches bezeichnen wir hier die Grösse:

$$E_k = \frac{\rho}{2} (u^2 + v^2 + w^2);$$

die potentielle Energie eines leitenden Theilchens ist 0, die eines nichtleitenden, dividirt durch das Volumen desselben, ist:  $k/2 (U^2 + V^2 + W^2)$  und die gesammte potentielle Energie in der Volumeinheit:

$$E_p = \frac{k}{2} \alpha (U^2 + V^2 + W^2)$$

Die gesammte Energie ist daher:

$$(11) \quad E = E_p + E_k = \frac{\alpha k}{2} (U^2 + V^2 + W^2) + \frac{\rho}{2} (u^2 + v^2 + w^2).$$

Die in der Einheit des Volumens entwickelte Wärme beträgt:

$$E_w = (1 - \alpha) \sigma (U^{(2)2} + V^{(2)2} + W^{(2)2}) = (1 - \alpha) \frac{k^2}{\sigma} (U^2 + V^2 + W^2)$$

und für ein vollständiges System gilt die Gleichung:

$$\int d\tau \left( \frac{\partial E_k}{\partial t} + \frac{\partial E_p}{\partial t} + E_w \right) = 0.$$

Die Abnahme der kinetischen Energie wird also zum Theil ersetzt durch eine Zunahme der potentiellen, zum Theil durch das Auftreten von Reibungswärme.

### § 5. Die Constanten des Halbleiters.

Wir definiren die Grössen

$$\mu = \frac{\varrho}{\varrho_0}, \quad \varepsilon = \frac{\alpha k_0}{k}, \quad 4\pi\lambda = \frac{(1-\alpha)k_0}{\sigma}$$

als Magnetisirungs-, Dielectricitäts- und spezifische Leitungs-constanten. (Aus dieser Definition ergibt sich die frühere in § 2 für  $\alpha = 1$ .) Ferner definiren wir die Grössen  $X, Y, Z, L, M, N, c_1, c_2$  durch dieselben Gleichungen wie in § 2. Dann gehen die Gleichungen (10) über in die Gleichungen (6a) und (6b) bei Hertz, d. h. in die allgemeinen Gleichungen für den Zusammenhang der electrischen und magnetischen Kräfte in homogenen isotropen Medien. Gleichzeitig nimmt (11) wieder die Form der Gleichung (3a) an. Wir erwähnen noch die Formeln:

$$T = \frac{\varepsilon}{4\pi\lambda} = \frac{(1-\alpha)k}{\sigma} \quad \text{und} \quad \sqrt{\varepsilon\mu} A = 2\sqrt{\frac{\alpha\varrho}{k}};$$

Die erstere Grösse ist eine dem Halbleiter charakteristische Zeit, die „Relaxationszeit“, die letztere eine reciproke Geschwindigkeit, die „Lichtgeschwindigkeit“.

### § 6. Oberflächenbedingungen.

Es sei 0 ein Element der Trennungsfläche zwischen den Medien 1 und 2. Das Coordinatensystem sei so gewählt, dass 0 der  $XY$ -Ebene parallel ist. Wir fragen zunächst nach den Bedingungen für die magnetischen Kräfte. Jedenfalls muss die Masse der während einer gewissen Zeit in 0 ein- und ausströmenden Flüssigkeit dieselbe sein; es muss also sein:  $\varrho_1 w_1 = \varrho_2 w_2$ . Daraus folgt (vgl. § 2 und 5):

$$(12a) \quad \mu_1 N_1 = \mu_2 N_2.$$

Unstetige Aenderungen der Componenten  $u$  und  $v$  beim Durchgange durch 0 können nicht zu Stande kommen, da die

entgegenwirkenden Kräfte  $k/2 U$ ,  $k/2 V$  unendlich gross sein würden. Es wird also:

$$(12b) \quad u_1 = u_2, \quad v_1 = v_2 \quad \text{oder} \quad L_1 = L_2, \quad M_1 = M_2.$$

Ferner müssen die zu 0 senkrechten Druckcomponenten — das sind:  $X_z$ ,  $Y_z$ ,  $Z_z$  — auf beiden Seiten gleich sein. Es muss also sein:

$$k_1 U_1 = k_2 U_2, \quad k_1 V_1 = k_2 V_2.$$

Daraus folgt nach § 2 und § 5:

$$(13a) \quad X_1 = X_2, \quad Y_1 = Y_2.$$

Die Gleichungen (12b) gelten für alle Punkte der Grenzfläche. Sie können daher nach  $x$  und  $y$  differentiirt werden. Wir finden so, dass für den allgemeinen Fall des Halbleiters die Grösse:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right) &= \frac{\alpha}{2} \left( \frac{\partial v^{(1)}}{\partial x} - \frac{\partial u^{(1)}}{\partial y} \right) + \frac{1-\alpha}{2} \left( \frac{\partial v^{(2)}}{\partial x} - \frac{\partial u^{(2)}}{\partial y} \right) \\ &= \alpha \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{(1-\alpha)}{\sigma} k W \end{aligned}$$

oder auch, was auf dasselbe hinauskommt, die Grösse

$$\varepsilon \frac{\partial Z}{\partial t} + 4\pi\lambda Z$$

an der Trennungsfläche für beide Medien denselben Werth besitze. Für den stationären Zustand folgt im Speciellen:

$$\lambda_1 Z_1 = \lambda_2 Z_2$$

und für einen Nichtleiter ( $\alpha = 1$ ):

$$\varepsilon_1 Z_1 = \varepsilon_2 Z_2 + C \quad \text{oder} \quad W_1 = W_2 + C,$$

wo  $C$  eine Constante ist, auf deren Bedeutung wir zurückkommen werden.

#### § 7. Unterschiede zwischen electrischen und magnetischen Erscheinungen.

Der Grund, weshalb wir im Gegensatz zu Thomson die  $U$ ,  $V$ ,  $W$  als electrische Kräfte und nicht als magnetische definirten, liegt darin, dass bei dieser Verfügung, neben der Existenz von Nichtleitern, sich naturgemäss die von Leitern ergibt, während gleichzeitig die Existenz von magnetischen Leitern ausgeschlossen erscheint. Weitere Gründe ergeben sich aus dem Folgenden:

Aus der bekannten hydrodynamischen Gleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{\partial \varrho u}{\partial x} + \frac{\partial \varrho v}{\partial y} + \frac{\partial \varrho w}{\partial z}$$

folgt (zunächst für den stationären Zustand und dann auch allgemein) die Gleichung (4d) im § 2. In Worte übertragen gemäss der Ausdrucksweise von Hertz lautet dieselbe: „*Wahren Magnetismus kann es nicht geben.*“ Dieses Resultat steht zwar im allgemeinen in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, zeigt aber gleichzeitig, dass unsere Darstellung die Erscheinungen in Stahlmagneten nicht umfasst. Das gleiche Resultat wird für die Oberfläche zweier heterogener Körper ausgesprochen durch die Gleichung (12a). Dieselbe sagt gleichzeitig aus, dass bei sprungweiser Aenderung der Dichtigkeit in 0 „freier Magnetismus“ auftritt, gegeben durch die Gleichung

$$N_1 - N_2 = 4 \pi m_r.$$

*Wahre Electricität* tritt in unserer Darstellung als Flächenbelegung auf. Wir sagen, auf einer Fläche befindet sich ein gewisses Quantum  $e_w$  von wahrer Electricität, wenn die zur Fläche normale Componente des Drehungswinkels  $U \cos n, x + V \cos n, y + W \cos n, z$  auf beiden Seiten um den Betrag  $\sqrt{4 \pi / k_0} e_w$  verschieden ist. Die Möglichkeit, dass dieses auf der Grenze zweier heterogener Medien stattfinden kann, lässt Gleichung (13b) offen. Dieselbe ergibt nämlich das Auftreten wahrer Electricität, wenn der Integrationsconstanten  $C$  ein von 0 verschiedener Werth beigelegt wird. Ist aber wahre Electricität nicht vorhanden, so haben wir in 0 jedenfalls „freie Electricität“, gegeben durch die Gleichung:

$$Z_1 - Z_2 = 4 \pi e_r.$$

Die Unstetigkeit in der Drehung des Aethers, durch welche die wahre Electricität repräsentirt wird, kann durch die von uns betrachteten Vorgänge in Nichtleitern weder hervorgerufen noch aufgehoben werden. Wir sehen in dem Auftreten von wahrer Electricität daher die Wirkung anderer, und zwar molecularer Bewegungen (vgl. § 2).

Ein anderer Unterschied zwischen electricischen und magnetischen Kräften ergibt sich, wenn wir nach der Erweiterung unserer Gleichungen für anisotrope Körper fragen. Während nämlich  $k$  und somit auch  $\epsilon$  mit der Richtung der Drehungs-

axe variiren können, sind die Grössen  $\varrho$  und  $\mu$  keine Richtungsgrössen. Es kann daher wohl electriche, aber nicht magnetische Krystalle in unserer Darstellung geben.

#### § 9. Vergleiche.

Es möge betont werden, dass bei der vorgetragenen mechanischen Darstellung die „Einheit der electriche und magnetischen Kraft“ gewahrt ist, insofern beide als gleichberechtigte Erscheinungen nebeneinander auftreten.

Den electriche Verschiebungen Maxwell's entspricht in unserer Darstellung diejenige Drehung, um welche ein Aethertheilchen aus seiner Ruhelage herausbewegt wird. Die Geschwindigkeit, welche nach der gewöhnlichen Anschauung in Leitern an Stelle der Verschiebung tritt, ist in unserer Darstellung eine Winkelgeschwindigkeit. Die „cyklische Coordinate“<sup>1)</sup> dieser Bewegung ist der Winkel, um welchen das Aethertheilchen im ganzen rotirt worden ist. Ein Unterschied besteht jedoch darin, dass nach der gewöhnlichen Anschauung Verrückung und Geschwindigkeit in die Richtung der Kraft fallen, nach unserer Anschauung aber senkrecht zu dieser stehen. Nahe verwandt ist die Hypothese der Quasi-Starrheit mit der dynamischen Lichttheorie von Mac Cullagh. Die Grösse  $E_p$  (in § 1) ist identisch mit Mac Cullagh's Aetherpotential in isotropen Körpern. Endlich sei erwähnt, dass die Erklärung, die wir von der magnetischen Kraft gegeben haben, keineswegs neu ist. Dieselbe ist für den stationären Zustand im freien Aether bereits von Euler aufgestellt worden.<sup>2)</sup> Der Aether befindet sich dann in dem Zustande einer vollkommenen Flüssigkeit bei Existenz eines Geschwindigkeitspotentials, wie er in der Hydrodynamik behandelt wird.

1) Vgl. L. Boltzmann, Vorlesungen über Maxwell's Theorie. Dritte Vorlesung. § 28.

2) Vgl. hierzu Sir W. Thomson, *Electrostatics and Magnetism*. § 573—583.

## X. *Verfahren zur Herstellung reiner Wasser- und Quecksilberoberflächen; von W. C. Röntgen.*

Am Schluss meiner Mittheilung „Ueber die Dicke von cohärenten Oelschichten auf der Oberfläche des Wassers“<sup>1)</sup> sprach ich die Ansicht aus, dass die dünne Schicht, mit welcher gewöhnlich eine Wasseroberfläche überzogen ist, einen Einfluss ausüben könnte auf das optische Verhalten, sowie auf die Zähigkeit derselben. Orientirende Vorversuche, sowie die Versuche von Drude mit festen Körpern und die Versuche von Oberbeck hatten mich zu dieser Ansicht geführt und ich hoffte bald über definitive Versuche berichten zu können. Diese Versuche wurden aber durch den Mangel an den nöthigen optischen Apparaten sehr verzögert, so dass dieselben auch jetzt noch nicht abgeschlossen sind. Kurze Zeit nach jener Mittheilung veröffentlichte Lord Rayleigh seine Versuche über die Zähigkeit von Oberflächenschichten und vor wenigen Wochen erschien auch eine Arbeit desselben Verfassers über die Reflexionsconstanten des Wassers<sup>2)</sup>, welche unter anderen auch die von mir erwarteten und zum Theil bereits gefundenen Resultate enthält.

Es erscheint mir deshalb zwecklos, über meine mit den Lord Rayleigh'schen parallel laufenden Versuche zu berichten; nur möchte ich das Verfahren mittheilen, durch welches es mir gelang, reine Oberflächen herzustellen, da sich dasselbe, wie ich glaube, durch grössere Einfachheit und Zweckmässigkeit von den Lord Rayleigh'schen unterscheidet.

Um eine möglichst reine Wasseroberfläche zu erhalten, verbinde ich den Hals eines 20 cm weiten Trichters, dessen oberer eben abgeschliffener Rand möglichst gut horizontal gestellt wird, durch einen Kautschukschlauch mit der städtischen Wasserleitung und lasse durch den Trichter einen kräftigen Wasserstrom aufsteigen. Das überfliessende Wasser wird von einem weiteren, den ersten umgebenden Trichter aufgefangen und durch einen zweiten Schlauch fortgeleitet. Wie die beiden

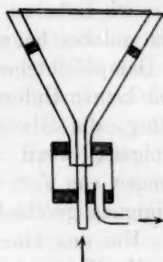
1) Röntgen, Wied. Ann. 41. p. 321. 1890.

2) Rayleigh, Phil. Mag. 33. p. 1. 1892.



Trichter durch Kork und eine kurze weite Glasröhre mit einander verbunden sind, zeigt die nebenstehende Figur.

Nach dem Absperren des Hahnes der Wasserleitung erhält man in dem inneren Trichter eine ruhige, schichtenfreie Oberfläche, an welcher die von Lord Rayleigh beschriebenen optischen Erscheinungen sehr gut zu beobachten sind. Da die reine Oberfläche sehr beweglich ist, müssen die Trichter möglichst erschütterungsfrei aufgestellt werden. An Stelle des Sonnenlichtes kann man auch das Licht eines Linne-mann'schen Brenners benutzen; indessen ist das erstere der grösseren Helligkeit halber vorzuziehen.



Ich habe dann versucht, in ähnlicher Weise reine Quecksilberflächen zu erhalten und bin zu einem sehr befriedigenden Resultate gekommen, was mir um so erwünschter ist, als die Herstellung einer Quecksilberoberfläche, die so rein ist, dass sich Wasser darauf ausbreitet, bis jetzt bekanntermaassen nicht leicht war. So sagt darüber z. B. Lord Rayleigh<sup>1)</sup> „Prof. Quincke (Pogg. Ann. 139. p. 66. 1870) fand, dass es möglich war, Quecksilber so herzustellen, dass sich Wasser darauf ausbreitete. Aber die erforderlichen Vorsichtsmaassregeln sind so mühevoll (elaborate), dass wahrscheinlich Niemand ausserhalb des Laboratoriums von Prof. Quincke je beobachtet hat, was nichtsdestoweniger als das normale Verhalten dieser zwei Körper angesehen werden muss.“

Auf den längeren Schenkel einer L-förmigen Glasröhre ist mittelst eines Korkes eine umgekehrte abgesprengte Glasflasche aufgesetzt; dieselbe dient zur Aufnahme des Hg. Auf dem kürzeren zu einer engen Spitze ausgezogenen Schenkel wird ein Trichterchen mit abgeschliffenem Rand durch Siegelack so befestigt, dass die Spitze der Glasröhre noch in den Trichter hineinragt. Dicht unterhalb der Flasche befindet sich ein nicht gefetteter Glashahn; wird derselbe geöffnet, so strömt das Hg aus der Flasche in den Trichter. Die beschriebene Vorrichtung wird mittelst eines Statives in eine grössere zur Aufnahme des überfliessenden Hg geeigneten Wanne gestellt

1) Nature. 42. p. 284. 1890.

und so gerichtet, dass der abgeschliffene Trichterrand horizontal zu liegen kommt.

Das Hg braucht gar nicht besonders vorbereitet zu werden; ich habe zu den Versuchen sowohl frisch destillirtes, als auch solches benutzt, das bereits mehrmals im Laboratorium zu Dampfdichtebestimmungen etc. verwendet worden war und fand keinen Unterschied in ihrem Verhalten; auch ist es nicht nöthig, die Glastheile der Apparate besonders sorgfältig zu reinigen, wenn diese vorher nicht gerade mit grösseren Mengen von Fett verunreinigt waren. Die erforderliche letzte Reinigung geschieht durch das Hg selbst. (Vgl. unten p. 156).

Um nun eine reine Hg-Oberfläche zu erhalten, liess ich eine Hg-Menge durch den Trichter rasch durchlaufen und über dessen Rand wefliessen; in dieser Weise bekam ich stets eine Oberfläche, auf welcher ein Tropfen Wasser sich ausbreiten konnte. Da jedoch bei diesem Verfahren eine grössere Hg-Menge gebraucht wird, und es wegen der grossen Empfindlichkeit der Oberfläche gegen Verunreinigungen erwünscht ist, innerhalb kurzer Zeit mehrmals eine reine Oberfläche zu erhalten, so habe ich das Verfahren ein wenig abgeändert.

Ich lasse nach dem Zusammensetzen des Apparates zur Reinigung des Glasrichters zuerst eine Quantität Hg überfliessen, dann aber vor jedem Versuch nur so viel Hg in den Trichter einlaufen, dass die Oberfläche desselben über dem Rand steht. Mit einem gereinigten schmalen Glasstreifen, den ich auf den äussersten Rand des Trichters auflege, schleudere ich dann das überstehende Hg möglichst rasch weg, indem ich dafür Sorge, dass der Glasstreifen genau über die Ränder des Trichters wegleitet. Unter Umständen ist diese Operation zu wiederholen. Die Reinigung des Glasstreifens geschieht durch Ausglühen, indessen ist auch diese Vorsichtsmaassregel gar nicht immer nöthig. Durch einen kastenähnlichen Aufbau verhindert man, dass das weggeschleuderte Hg verloren geht.

Die nach dem Abstreifen vorhandene Hg-Oberfläche ist im Vergleich zu einer gewöhnlichen ungemein beweglich, und man erkennt nach einiger Uebung bald an dem Verhalten der kleinen Kräuselungen der Oberfläche den Grad ihrer Reinheit.

Es sei mir noch gestattet, einige Versuche mitzutheilen, welche ich mit solchen Oberflächen anstellte.

Bringt man einen Tropfen Wasser mit reiner Oberfläche auf das Hg, so breitet sich dasselbe sofort zu einer dünnen Schicht bis an den capillar gekrümmten Theil der Hg-Oberfläche aus. Um einen solchen Tropfen zu erhalten, taucht man am einfachsten eine vorher ausgeglühte Platinöse in den zum Zwecke der Selbstreinigung schon seit einiger Zeit fließenden Strahl der Wasserleitung. War die Hg-Oberfläche nicht ganz rein, so breitet sich das Wasser weniger aus; es bleibt in der Form einer flachen Scheibe auf dem Hg liegen. Der Durchmesser dieser Scheibe ist um so kleiner, je weniger rein das Hg ist, und von einem gewissen Grade der Verunreinigung an findet überhaupt keine Ausbreitung mehr statt, das Wasser bleibt in der Gestalt einer stark gekrümmten Linse in der Mitte des Hg liegen. Dieser Versuch beweist, dass die Aenderung der Oberflächenspannung des Hg (wie beim Wasser) von der Dicke der Oberflächenschicht abhängig ist.<sup>1)</sup>

Eine weitere Stütze für diese Thatsache bildet folgender Versuch. Legt man einen Wassertropfen auf eine mässig reine Hg-Oberfläche, sodass sich derselbe zu einer flachen Scheibe ausbreitet und verkleinert dann die Hg-Oberfläche, indem man durch einen zweiten Hahn in der Glasröhre Hg ausfließen lässt; dabei zieht sich das Wasser immer mehr und mehr zusammen, je tiefer das Hg im Trichter zu stehen kommt. Lässt man dann wieder Hg Zutreten und dadurch die Oberfläche sich vergrößern, so breitet sich das Wasser wieder mehr und mehr aus.

Es schien mir von Interesse zu sein, zu untersuchen, wodurch eine reine Hg-Oberfläche verunreinigt werden kann. Dies geschieht u. a.:

1. Durch Stehen an der Luft. Im Arbeitszimmer wurde die Oberfläche fortwährend unreiner, und zwar je nach Umständen verschieden rasch. Die Zeit, die vergehen musste, um die Oberfläche so stark zu verunreinigen, dass ein Wassertropfen als kleine Linse liegen blieb, lag an verschiedenen Tagen bei meinen Versuchen zwischen 3 und 5 Minuten. Stand der Apparat im Freien, so fand die Verunreinigung auffallender Weise viel rascher statt; schon nach einer halben Minute zeigte der Probetropfen keine Spur von Ausbreitung. Dass die Verunreinigung hauptsächlich aus der Luft und nicht von

1) Vergl. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 67. 1870.

der Wand des Glastrichters herrührte, konnte dadurch nachgewiesen werden, dass die Oberfläche in allen Fällen viel länger rein blieb, wenn der Trichter sofort nach der Reinigung der Oberfläche mit einem Uhrglas bedeckt wurde.

2. Durch Tabaksrauch. Gegen Rauch ist die Hg-Oberfläche äusserst empfindlich: ein einmaliges Berauchen genügt, um dieselbe sofort vollständig zu verunreinigen. Durch Behauchen wird die Oberfläche vorübergehend verunreinigt; wenigstens verschwindet die verunreinigende Schicht zum grössten Theile wieder, wie man an einem vor dem Behauchen aufgelegten Wassertropfen beobachten kann.

3. Durch Leuchtgas. Ein schwacher Strom von Leuchtgas kurze Zeit gegen die Oberfläche gerichtet, reicht aus, um diese dauernd zu verunreinigen. Ebenso ein Bestreichen mit einer Bunsen'schen Flamme. Geschieht dieses Bestreichen dagegen sehr rasch, so wird die Oberfläche wohl verunreinigt, sie erholt sich aber bald wieder.

4. Ich versuchte nun, welche Wirkung Kohlensäure, schweflige Säure, Sauerstoff und Wasserdampf ausüben. Die drei ersteren Gase verhielten sich indifferent; das Verhalten des Wasserdampfes ist noch nicht ganz festgestellt. Jedenfalls ist derselbe ohne Wirkung, wenn er sich nicht als Hauch auf das Hg niederschlägt.

5. Durch Luft, welche über Fett oder Oel geführt und dann über die Hg-Oberfläche geleitet wird, wird eine dauernde Verunreinigung erzeugt.

6. Ebenso durch Berühren mit dem Finger oder durch Eintauchen eines durch die Finger gezogenen Platindrahtes.

7. Von besonders praktischem Interesse ist das Verhalten einer vorher nicht gereinigten Glasplatte. Legt man dieselbe auf eine reine Hg-Fläche, so stellt sich dieselbe, wie zu erwarten ist, nach dem Abheben der Platte als verunreinigt heraus. Wiederholt man den Versuch mit *derselben Stelle* der Platte und einer neuen reinen Hg-Oberfläche, so wird das Hg schon weniger verunreinigt als vorher; beim dritten Versuch noch weniger u. s. w. Man erhält bald eine Stelle der Glasplatte, die das Hg nicht mehr verunreinigt; wenigstens bei nicht zu langer Berührung.

Dass die Glasplatte dabei nicht vollständig rein geworden

ist, erkennt man am Leichtesten daran, dass ein Wassertropfen sich auf derselben noch nicht ausbreitet. Die noch auf dem Glase übrig gebliebene Schicht haftet also so fest daran, dass man dieselbe mit Hg in Berührung bringen kann, ohne dass das letztere verunreinigt wird.

8. Ein Luftstrom, der über Salzsäure oder Salpetersäure gegangen ist, verunreinigt das Hg sehr bald. Die Säuredämpfe greifen das Metall an und man sieht in diesem Falle auch, dass sich dasselbe mit einer Haut überzieht. Diese Haut ist fest und kann zerrissen werden; in diesem Falle breitet sich dann das Wasser auf der von der Haut befreiten Stelle leichter aus als auf der anderen.

9. Dampf von Aethylalkohol und Schwefeläther verunreinigen das Hg nur vorübergehend.

10. Reines unberührtes Filtrirpapier aus der Mitte eines grösseren Paketes genommen, verunreinigt die Oberfläche nicht, dagegen unter Umständen wohl solches, das längere Zeit an der Luft gelegen hat.

11. Nachdem ein Tropfen Leitungswasser, der sich auf einer reinen Oberfläche ausgebreitet hatte, verdunstet ist, stellt sich die Oberfläche als verunreinigt heraus.

12. Bringt man auf eine reine Hg-Oberfläche ein Stückchen Campher, so sieht man daran dieselben Bewegungen, wie wenn dasselbe auf reines Wasser geworfen würde; auf einer stark verunreinigten Hg-Oberfläche bewegen sich die Campherstückchen nicht.

Aus den oben mitgetheilten Versuchen ergibt sich:

a) Die Oberfläche des Hg wird dauernd verunreinigt durch die Bildung einer nicht oder nur wenig flüchtigen Schicht von Substanzen, die sich darauf ausbreiten.

b) Die Oberfläche kann vorübergehend verunreinigt werden, wenn diese Schicht aus einer flüchtigen Substanz besteht.

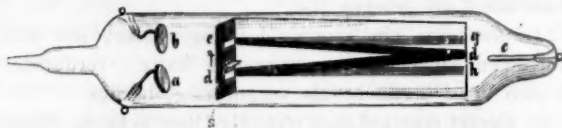
c) Die Verunreinigung kann in einigen Fällen auf eine chemische Veränderung der Oberfläche zurückgeführt werden.

Für viele Versuche dürfte die Anwendung eines kleineren circa 3 cm weiten Trichters genügen; indessen will ich noch erwähnen, dass die obigen Versuche auch mit einem 9 cm weiten Trichter sehr gut gelingen.

Würzburg, Physik. Institut, Februar 1892.

# **XI. Ueber die angebliche Abstossung paralleler Kathodenstrahlen; von E. Wiedemann und H. Ebert.**

In einer vor kurzem in den Sitzungsberichten der Societas Physico-Medica zu Erlangen publicirten Abhandlung haben wir eine Reihe von Eigenschaften der Kathodenstrahlen behandelt (Durchlässigkeit dünner Metallschichten für dieselben, diffuse Reflexion, Dispersion u. a. m.) und den Versuch gemacht, die Erscheinungen, die dieselben darbieten, vom Standpunkte einer einheitlichen, die Phänomene der Gasentladungen im allgemeinen umfassenden Anschauung zu erklären. Dabei stellen sich einer Begründung des von Hrn. Crookes aufgestellten Satzes: „Zwei gleichgerichtete parallele Kathodenstrahlen stossen einander ab“,



gewisse Schwierigkeiten entgegen. Wir sind dadurch veranlasst worden, die Beweiskraft des Crookes'schen Versuches genauer zu prüfen. Hr. Crookes bringt an dem einen Ende einer Röhre zwei ebene, etwas gegeneinander geneigte Aluminiumplatten *a* und *b* an, an dem anderen die Anode, und vor *a* und *b* einen Schirm aus Glimmer mit zwei Oeffnungen *d* und *e*; ferner legt er in die Röhre parallel zu ihrer Axe eine mit einem phosphorescirenden Körper bestrichene Glimmerplatte, auf der sich die eventuell aus *d* und *e* austretenden Kathodenstrahlenbündel deutlich abzeichnen. Macht man nur die eine Platte *a* oder *b* zur Kathode<sup>1)</sup>, so erhält man ein Kathodenstrahlenbündel, das am Ende etwa die Axe des Rohres

1) Wir benutzten als Electricitätsquelle eine grosse 20paarige Influenzmaschine, mit der die Erscheinung einen ausserordentlich stetigen Charakter erhielt, deren Anschaffung durch eine Bewilligung aus dem Elisabeth Thomson Science-Fond ermöglicht wurde, wofür ich auch bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank sage. E. W.



schneidet. Verbindet man beide Platten mit dem negativen Pole der Electricitätsquelle, so weichen die jetzt auftretenden zwei Kathodenstrahlen voneinander zurück, sie sind wie vorher geradlinig und verlaufen von der Austrittsstelle aneinander parallel. Es hat in der That den Anschein, als ob sie sich gegenseitig abstiessen, obgleich es schon sonderbar ist, dass sie nicht gekrümmt sind.

Wir haben den ursprünglichen Apparat dahin abgeändert, dass wir einen kleinen Schirm von Glimmer, der um Scharniere drehbar war, oberhalb der einen Oeffnung  $d$  befestigen. Er konnte dann beliebig von  $d$  zurückgeklappt oder vor  $d$  vorgeklappt werden, sobald man das Rohr etwas drehte und dabei erschütterte. Im letzteren Falle werden die von  $a$  ausgehenden Kathodenstrahlen aufgehalten. Nur so konnte entschieden werden, ob die ablenkende Wirkung wirklich den Strahlen selbst zuzuschreiben ist oder nicht vielmehr ihre Ursache in Vorgängen an den Kathoden hat. Letzteres ergab sich durch den Versuch.

Machte man erst  $b$  und dann  $a$  zur Kathode, so trat die Ablenkung des Bündels in genau gleicher Weise auf, mochte der Schirm vor  $d$  sich befinden oder nicht.<sup>1)</sup>

Die Ablenkung der Kathodenstrahlen hat also nicht ihren Grund darin, dass sie in ihrem Verlauf jenseits  $d$  und  $e$  Kräfte aufeinander ausüben, sondern darin, dass, wenn in der Nähe einer Kathode sich eine andere befindet, der Austritt der Strahlen aus ersterer ein wesentlicher anderer ist, als wenn sie allein vorhanden ist.

Dies stimmt mit der am angeführten Orte ausgesprochenen Ansicht, nach welcher für die Ausbildung der Kathodenstrahlen Bewegungen maassgebend sind, welche bereits in der Kathode präformirt vorhanden sind. Die Erscheinung hängt eng mit den von Goldstein untersuchten Deflexionserscheinungen zusammen.

#### Resultat.

Aus den Versuchen des Hrn. Crookes lässt sich auf eine Abstossung paralleler Kathodenstrahlen nicht schliessen.

1) An den Glaswänden um die Kathoden hinter dem Schirme zeichnen sich stets grüne Ringe ab, auch diese werden deformirt, wenn man etwa erst  $b$  und dann  $a$  zur Kathode oder umgekehrt macht.



## **XII. Bemerkung zu der Erwiderung des Hrn. Walter gegen Hrn. Böhlendorff; von E. Wiedemann.**

Da Hr. Böhlendorff die Arbeit<sup>1)</sup> auf welche sich die Erwiderung des Hrn. Walter<sup>2)</sup> bezieht, in meinem Institut ausgeführt hat, aber augenblicklich nicht mehr hier beschäftigt ist, so erlaube ich mir an seiner Stelle zu der Publication des Hrn. Walter Folgendes zu bemerken.

1. Hr. Böhlendorff wendet sich in seiner Arbeit selbstverständlich nicht gegen die allbekannte Thatsache, dass in Lösungen gewisser Substanzen mit fortschreitender Verdünnung moleculare Aenderungen eintreten, die sich auch in den Absorptionsspectren geltend machen müssen. Er prüft vielmehr zunächst, inwieweit die Beobachtungsmethode stichhaltig ist, mit welcher Hr. Walter<sup>3)</sup> seinen mit Nr. 3 bezeichneten Satz zu beweisen sucht: „Das Einzelmolecul hat im Spectrum seinen ganz bestimmten Absorptionsbezirk, über welchen hinaus es kein Licht zu absorbiren vermag; die Absorption der Moleculgruppen dagegen umfasst gewöhnlich auch noch die angrenzenden Spectraltheile.“ Es kommen daher für Hrn. Böhlendorff weder die quantitativen Absorptionsbestimmungen, noch die Fluoreszenzbeobachtungen des Hrn. Walter in Betracht, sondern vor allem seine nach der von ihm benutzten Beobachtungsmethode angestellten Versuche, bei denen es sich um die Bestimmung des Halbschattens handelt, welcher in den Absorptionsspectren vieler Körper der totalen Absorption eines Spectralendes angelagert ist.

2. Hr. Walter scheint (seiner Erwiderung nach zu schliessen) dieser Beobachtungsmethode neuerdings eine ziemlich geringe Beweiskraft beizulegen, indem er angibt, dass er dieselbe nur „zur bequemerer Auffindung“ von Molecularunterschieden „nicht aber zur endgültigen Entscheidung“ über dieselben in seiner früheren Abhandlung angeführt hat. — Nichts-

1) W. Böhlendorff, Wied. Ann. 43. p. 784. 1891.

2) B. Walter, Wied. Ann. 45. p. 189. 1892.

3) Walter, Wied. Ann. 36. p. 523 und p. 526 ff.

destoweniger stützt sich aber doch seine Annahme eines mit der Verdünnung fortschreitenden Molecularzerfalles bei Eisenchlorid, Kupferchlorid und rothem Blutlaugensalz wesentlich auf die Beobachtungsmethode des Halbschattens, nur bei Fluorescein und Magdalaroth auch auf Fluorescenzbestimmungen und quantitative Absorptionsmessungen.

3) Hr. Walter gibt in seiner Erwiderung zu, dass die von Hrn. Böhlendorff angewandte Beobachtungsmethode als eine Verbesserung der seinigen anzusehen ist, und dass seine Halbschattenbeobachtungen sich danach „etwas“ modificiren. Wieweit diese Modification zu gehen habe, ist nicht angeführt. Es geht dies jedoch aus einem Vergleiche der Resultate der Hrn. Walter und Böhlendorff hervor. Weder bei Fluorescein, noch bei Magdalaroth, noch bei rothem Blutlaugensalz fand Hr. Böhlendorff bei fortschreitender Verdünnung das von Hrn. Walter beobachtete Verschwinden des Halbschattens, welches nach der Ansicht des letzteren für eine moleculare Veränderung der Lösung charakteristisch ist.

4. Beschränkt man sich bei der von Hrn. Böhlendorff benutzten Methode nicht auf die Beobachtung des Halbschattens, sondern bestimmt auch die Grenzen der totalen Absorption, so kann man allerdings bei Fluorescein und Magdalaroth auf eine mit der Verdünnung eintretende moleculare Veränderung schliessen, falls nicht secundäre (mit der Fluorescenz etc. zusammenhängende) Umstände auftreten. Während also bei diesen beiden Substanzen die Methoden von Walter und Böhlendorff zu demselben Resultate führen können, ergibt die Methode des letzteren für rothes Blutlaugensalz ein dem Walter'schen entgegengesetztes Resultat, indem weder eine Veränderung des Halbschattens, noch eine Verschiebung der Absorptionsgrenze auf eine moleculare Aenderung der Lösung zu schliessen berechtigt. Somit dürfte die von Hrn. Böhlendorff behauptete Unsicherheit der aus Beobachtungen des Halbschattens gewonnenen Resultate bewiesen sein.<sup>1)</sup>

Erlangen, im Januar 1892.

1) Nach erfolgter Replik und Duplik sieht sich die Redaction der Annalen leider genöthigt, in hergebrachter Weise diese Polemik nunmehr als abgeschlossen anzusehen.

### XIII. *Bemerkungen über das Carnot-Clausius'sche Princip; von Max Planck.*

Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie: Das Carnot-Clausius'sche Princip, ist in neuerer Zeit nach dem Vorgang von H. von Helmholtz zu wiederholten Malen für die Berechnung von Potentialdifferenzen mit Erfolg benutzt worden. Da jedoch die Anwendbarkeit dieses Princip's keine unbeschränkte, sondern bestimmten angebbaren Grenzen unterworfen ist, so dürfte es für die gesunde Weiterentwicklung der Theorie nicht ohne Nutzen sein, dieses Gebiet etwas schärfer zu bezeichnen, als bisher geschehen ist.

Zunächst möchte ich einiges Allgemeineres über die Stellung des Carnot-Clausius'schen Princip's zum Princip der Vermehrung der Entropie vorausschicken. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie lässt sich, wie bekannt, in verschiedenen Formen darstellen, von denen jede ihre eigenthümlichen Vorzüge besitzt; der Sache nach stimmen sie sämmtlich überein. Unter allen diesen Formen gibt es aber eine einzige, die sich auch für einen endlichen Process aussprechen lässt, ohne dass man irgend eine Angabe über den Verlauf des Processes (ob isotherm, adiabatisch u. s. w.) zu machen braucht. Alle übrigen Formen führen für die Richtung einer eintretenden Zustandsänderung auf Differentialgesetze (Gleichungen für reversible, Ungleichungen für irreversible Processe), die zunächst nur für unendlich kleine Processe gelten und sich nur dann vollständig integrieren lassen, wenn die äusseren Bedingungen der Zustandsänderung bekannt sind. Dies ist der Grund, weshalb ich jene ausgezeichnete Form: Das Princip der Vermehrung der Entropie, bei principiellen Ueberlegungen vor den übrigen bevorzuge, während andererseits hervorzuheben ist, dass bei speciellen Vorgängen andere Formen (namentlich bei isothermen Processen die der freien Energie) sich directer handhaben lassen.

Das Carnot-Clausius'sche Princip ist manchmal, besonders von englischen Physikern, als das der „Zerstreuung der Energie“ bezeichnet worden. Indess stellt dieser Aus-

druck die Sache nur von einer Seite dar. Es gibt irreversible Processe, deren Endzustand genau dieselben einzelnen Energieformen aufweist wie der Anfangszustand, wie z. B. die Diffusion zweier vollkommener Gase, die weitere Verdünnung einer sehr verdünnten Lösung. Ein solcher Process erzeugt keine merkliche Wärmetönung, überhaupt keinen endlichen Umsatz von Energie (eine „Disgregationsenergie“ gibt es nicht), er geht nur deshalb vor sich, weil ihm eine Entropievermehrung entspricht. Man könnte hier also in voller Analogie von einer „Zerstreuung der Materie“ reden, und hätte damit nur eine andere Seite der Sache bezeichnet. Allgemein erschöpfend aber kann der Inhalt des zweiten Hauptsatzes nur durch den Begriff der Entropie ausgedrückt werden, deren Wachstum das allgemeinste Maass der Irreversibilität bildet. Die Entropie eines Körpersystems kann gemessen werden durch jeden reversibeln Process, der das System in einen bestimmten nach Willkür fixirten Nullzustand überführt; dieser ideale Process hat, wie vielleicht nicht überflüssig ist, zu bemerken, gar nichts zu thun mit den Zustandsänderungen, die das System in Wirklichkeit erleidet oder erlitten hat.

Da die Entropie bei jeder wirklichen Zustandsänderung zunimmt, so ist jeder absolute Gleichgewichtszustand durch das Maximum der Entropie bezeichnet, und aus diesem Satze fliessen alle bis jetzt bekannten Folgerungen über thermodynamische, chemische, elektrische Gleichgewichtszustände. Hierin liegt aber zugleich auch die Beschränkung der Anwendbarkeit des Principis auf die Berechnung von Potentialdifferenzen. Diese Berechnung ist nur dann streng, wenn es sich wirklich um einen *Gleichgewichtszustand* handelt, und als solchen darf man weder eine ungleichmässig concentrirte Lösung noch zwei verschiedene sich berührende Lösungen betrachten, sondern nur den Fall der Berührung zweier metallischer Leiter, sowie eines metallischen und eines elektrolytischen Leiters. Für den Fall unpolarisirbarer Electroden hat zuerst Nernst die Potentialdifferenz sowohl auf theoretischem Wege, ausgehend von den Gesetzen des osmotischen Druckes, abgeleitet als auch experimentell bestätigt.

Ich darf bei dieser Gelegenheit auf eine von Hrn. Nernst<sup>1)</sup>

1) Nernst, Wiedem. Ann. 45. p. 368. 1892.

beanstandete Bemerkung aus meiner letzten Abhandlung, in welcher ich mittelst der früher von mir berechneten Entropie verdünnter Lösungen dasselbe Resultat wieder fand, mit einem Worte der Rechtfertigung zurückkommen. Dass Hr. Nernst bei seiner theoretischen Ableitung der Potentialdifferenz an unpolarisirbaren Electroden und zwischen zwei Lösungen desselben Electrolyten thatsächlich mit dem Carnot-Clausius'schen Princip operirte, erkenne ich vollständig an, und füge auch gerne hinzu, dass seine mehr intuitive Art, sich des zweiten Hauptsatzes zu bedienen, ohne ihn zu nennen, das Verdienst der Entdeckung für mich eher erhöht als verringert. Aber gleichwohl muss ich daran festhalten, dass der zweite, von der Vorstellung des osmotischen Druckes unabhängige Weg von dem ersten verschieden ist. Nur wenn man den osmotischen Druck selber und seine Gesetze als eine Consequenz des zweiten Hauptsatzes hinstellt, werden beide Wege identisch, sonst nicht; und bei dem heutigen Stand der Forschung scheint mir dieser Punkt immer noch wesentlich zu sein.

Hiermit wäre das Gebiet der unmittelbaren Anwendbarkeit des Carnot-Clausius'schen Princip's für die Berechnung von Potentialdifferenzen abgeschlossen. Dass das Princip sich trotzdem auch für die Bestimmung des Potentialgefälles in einer ungleichmässig concentrirten Lösung, also in einem *Bewegungszustand*, verwerthen lässt, wird nur durch das Hinzutreten eines weiteren besonderen Umstandes ermöglicht: Dass die Herstellung des electricischen Gleichgewichts in Lösungen durch seine Schnelligkeit wesentlich unabhängig erfolgt von dem irreversibeln Vorgang der Diffusion. Denn nur dadurch ist es gestattet, das electricische Gleichgewicht vom Diffusionsgleichgewicht ganz zu trennen und bei der Aufsuchung des ersten von den Diffusionsvorgängen abzusehen. Es ist dies ein ganz ähnlicher Fall, wie er bei der Benutzung des zweiten Hauptsatzes für thermoelectrische Vorgänge eintritt, indem dort ebenfalls die irreversible Wärmeleitung gegen die Electricitätsleitung vernachlässigt wird.<sup>1)</sup>

Der Einfluss der Diffusion wird aber von Bedeutung, wenn es sich um die Berechnung der Potentialdifferenz zwischen

1) Vgl. aber Boltzmann, Wien. Ber. 96. 2. Abth. p. 1258. 1887.

zwei Lösungen verschiedener Electrolyte handelt. Hier ist das Konzentrationsgefälle an der Grenze so gross, dass die Diffusion schon in sehr kurzer Zeit erhebliche Zustandsänderungen in der Grenzschicht hervorruft, bis schliesslich ein gewisser stationärer Zustand resultirt. In diesem Falle bedarf es einer besonderen Untersuchung, um erst die Bedingungen für den stationären Zustand der Grenzschicht zu finden. Diese Untersuchung verlässt aber den Boden des zweiten Hauptsatzes, da sie mit der Grösse der Zeit rechnet, sie begibt sich auf die Basis des Ohm'schen Gesetzes, welches selber kein Princip, wie das Carnot-Clausius'sche, repräsentirt, sondern eine Annäherung, die für schnell wechselnde Kräfte sicher nicht mehr richtig bleibt<sup>1)</sup>; denn nach den Principien der Mechanik ist nicht die Geschwindigkeit, sondern die Beschleunigung eines ponderablen Theilchens der darauf wirkenden Kraft proportional.

Sobald also in einer galvanischen Kette zwei Lösungen verschiedenartiger Ionen aneinander grenzen, ist die Berechnung ihrer electromotorischen Kraft allein aus dem Carnot-Clausius'schen Princip unmöglich. Es werden dann in den Ausdruck der electromotorischen Kraft immer auch die Beweglichkeitszahlen der Ionen eingehen, und diese lassen sich aus thermodynamisch-chemischen Gleichgewichtszuständen, ohne Rücksichtnahme auf die speciellen electrochemischen Vorgänge, nicht ableiten.

Neuerdings haben Tammann und Nernst<sup>2)</sup> eine Untersuchung veröffentlicht über die thermodynamisch ausserordentlich wichtige „Maximaltension, mit welcher Wasserstoff aus Lösungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird“, und darin unter Anderem eine Formel zur Berechnung der electromotorischen Kraft einer Kette nach dem Typus des Daniell'schen Elements  $\text{Zn} | \text{Zn SO}_4 \text{ aq} | \text{Cu SO}_4 \text{ aq} | \text{Cu} | \text{Zn}$  mitgetheilt. Jene Formel unterliegt aber, ausser der von den Verfassern selber hervorgehobenen Beschränkung (Leitung durch die Wasserstoff-Ionen) noch dem eben erhobenen Einwande. Denn bei ihrer Ableitung ist vorausgesetzt, dass ein gewisser electrischer

1) Vgl. E. Cohn, Wied. Ann. 38. p. 217. 1889.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. 9. p. 1. 1892. Desgl. Gött. Nachr. 6. p. 202. 1891.

Vorgang (Durchgang von Electricität) das System in den nämlichen Endzustand bringt wie ein gewisser thermodynamisch-chemischer Vorgang (Auflösung von Zn in der einen Lösung und Fällung von Cu aus der anderen). Das ist aber nicht genau der Fall. Denn der thermodynamische Process bewirkt nur die chemische Aenderung, der electricische aber schafft ausserdem eine gewisse, von den relativen Beweglichkeiten der Ionen abhängige Menge  $\text{Zn SO}_4$  von der Grenzfläche der Lösungen an die Zn-Electrode (oder, was hier dasselbe bedeutet, in das Innere der  $\text{Zn SO}_4$ -Lösung) und ebenso eine gewisse Menge  $\text{Cu SO}_4$  von der Cu-Electrode (oder aus dem Innern der  $\text{Cu SO}_4$ -Lösung) an die Grenzfläche der Lösungen. Diese Vorgänge bedingen aber ebenfalls eine merkliche Arbeitsleistung. Der durch ihre Vernachlässigung verursachte Fehler wird dann relativ am geringsten werden, wenn die Beweglichkeiten der Metall-Ionen und die Concentrationen der Lösungen nahezu gleich, die Maximaltensionen des Wasserstoffs über den Lösungen aber sehr verschieden sind, wie das z. B. beim Daniell'schen Element selber zutrifft.

Berlin, März 1892.

---



#### XIV. Ueber den sogenannten osmotischen Druck; von Lothar Meyer.

Im Märzhefte dieser Annalen, p. 589, bespricht Hr. C. Dieterici einige Punkte aus einem von mir der kgl. Academie der Wissenschaften zu Berlin mitgetheilten Aufsätze, welche, losgelöst aus dem Gedankengange desselben, leicht den Anschein erwecken könnten, als sei das Ziel meiner beiden Aufsätze <sup>1)</sup> über diesen Gegenstand ein anderes als das, welches mir bei deren Auffassung wirklich vorschwebte. Ich darf daher vielleicht hier den ganzen Gedankengang kurz zusammenfassen.

Schon in dem ersten Aufsätze habe ich es (p. 24) für *zulässig* erklärt, von einem „*Drucke*“ zu reden, wo in einer Flüssigkeit gegen irgend eine Fläche in der einen Richtung mehr Theilchen als in der entgegengesetzten sich bewegen oder bewegt gedacht werden. Meine Einwendungen erstrecken sich daher nicht, wie Hr. Dieterici anzunehmen scheint, gegen den von ihm angenommenen „*Diffusionsdruck*“ zweier Lösungen gegeneinander. Ich habe aber Einspruch dagegen erhoben, dass dieser in die theoretische Betrachtung eingeführte Druck als *osmotischer Druck* bezeichnet werde, also seinen Namen von einer Naturerscheinung erhalte, welche meiner Ansicht nach viel verwickelter ist als die Vorgänge, auf welche sich Hrn. van't Hoff's theoretische Betrachtungen erstrecken. Um die Nothwendigkeit zu betonen, beide auseinander zu halten, habe ich darauf hingewiesen, dass die an wirklichen Membranen angestellten osmotischen Beobachtungen zum grossen Theile etwas ganz anderes ergeben, als was die van't Hoff'sche Theorie verlangt, dass wir daher, mindestens bis zum Beweise des Gegentheiles, die osmotischen Vorgänge als von der stofflichen Natur der Membran abhängig ansehen müssen. Auch Hr. Dieterici ist der Ansicht, dass vielleicht keine einzige wirkliche Membran den von der theoretischen Betrachtung gestellten Forderungen völlig genügen möchte.

Ferner habe ich ganz entschieden der Hypothese widersprochen, dass der wirkliche osmotische Druck ein Druck des gelösten Stoffes und nicht des Lösungsmittels sei, und habe es

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 5. p. 23 1890. Berl. Acad. Sitzungsberichte. p. 993. 1891.

für unzulässig erklärt, den gelösten Stoff als ein Gas im leeren Raume zu betrachten, die Gegenwart des Lösungsmittels aber zu ignoriren. Ich glaube gezeigt zu haben, dass diese Auffassung zu den schroffsten Widersprüchen führt, sobald man die den beiden Bestandtheilen der Mischung willkürlich zugetheilten Rollen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels nur einfach miteinander vertauscht.

Nur in einem Punkte glaube ich, wie ich zu meinem Bedauern zu spät erfahre, Hrn. van't Hoff missverstanden zu haben, indem ich annahm, er habe seinen Druck der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung geradezu proportional gesetzt, während er diese zuvor noch durch das Molecularvolumen des Lösungsmittels dividiren lässt. Dieser Irrthum ist vielleicht darum etwas entschuldbarer, weil zwar die Betrachtung in der Regel von dem sogenannten osmotischen Drucke ausgeht, diesen aber bald durch die ihm proportionale absolute Temperatur ersetzt, so dass der Leser leicht den Ueberblick verliert über das, was eigentlich von jenem Drucke ausgesagt wird.

Den Kern unserer Meinungsverschiedenheiten berührt dieser Punkt indessen nicht. Als „osmotisch“ möchte ich, dem seitherigen Gebrauche entsprechend, nur diejenigen Vorgänge bezeichnet wissen, welche wesentlich von dem Verhalten der Membranen abhängen. Ich habe daher vorgeschlagen, jenen als Hülfsgrösse in die theoretische Betrachtung eingeführten „Druck“ als „Moleculardruck“ zu bezeichnen, wofür man wohl auch den von Hrn. Dieterici gebrauchten Ausdruck „Diffusionsdruck“ benutzen könnte. Viel mehr Gewicht aber lege ich darauf, dass der glücklich angebahnte Fortschritt der Theorie der Lösungen nicht durch scheinbar glänzende, aber vorschnelle Verallgemeinerungen beeinträchtigt werde. Ich möchte davor warnen, dass ein Druck, welcher unzweifelhaft durch Eindringen von Wasser erzeugt wird, als ein Druck gasförmigen Zuckers angesehen werde, und dass man von zwei Bestandtheilen einer Lösung willkürlich den einen verschwinden lässt, um dem anderen die Eigenschaften eines Gases beilegen zu können, die ihm in Wirklichkeit nicht zukommen. Auch Hr. Dieterici verwahrt sich sehr bestimmt dagegen, dass der gelösten Materie Gaszustand beigelegt werde.

Tübingen, 27. März 1892.

# Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.

---

**Sitzung vom 11. März 1892.**

Vorsitzender: Hr. A. KUNDT.

**Hr. F. M. Stapff** sprach:

über die Zunahme der Dichte der Erde in  
ihrem Innern.

---

**Hr. L. Arons** machte dann Mittheilung von einem  
Versuche über electrolytische Polarisation.

Theilt man eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Zersetzungszelle, welcher der electriche Strom durch platinirte Electroden zugeführt wird, durch eine Querwand aus edlem Metall (Platin, Gold, Silber) in zwei Hälften, so dass sämtliche Stromlinien das Metall durchsetzen müssen, so wird im allgemeinen eine Schwächung des Stromes eintreten: Es wird nämlich auf derjenigen Seite der Wand, welche der Anode gegenüberliegt, Wasserstoffpolarisation, auf der anderen Sauerstoffpolarisation auftreten. Der eigentliche Widerstand der Zelle wird nicht merklich geändert sein, wenn die Dicke der Metallwand sehr klein gegen die Länge der Flüssigkeitszelle ist. Es drängt sich die Frage auf, ob man die Metallwand so dünn machen kann, dass sich die electriche Polarisationen auf beiden Seiten der Wand in ihrer Wirkung aufheben. Es ist mir in der That gelungen, diese Erscheinung zu beobachten.

Die Zersetzungszelle (22 cm lang, 5 cm breit, 8 cm hoch) war etwa in der Mitte durch eine Glasplatte in zwei Hälften getheilt; in die Glasplatte war ein Loch von 1,5 cm Durchmesser gebohrt; die Glasplatte konnte leicht entfernt und durch genau gleiche ersetzt werden, bei welchen die Bohrung mit verschiedenen Metallplatten bedeckt war. Die Zersetzungszelle bildete zunächst einen einfachen Stromkreis mit einem Galvanometer und einer Batterie von 2 oder 5 Accumulatoren.

Setzte man an Stelle der Platte mit freier Oeffnung eine solche, deren Oeffnung durch ein aufgekittetes Platinblech von 0,1 mm Dicke bedeckt war, so ging der Galvanometeraus-  
schlag bedeutend herunter, an beiden Seiten fand eine starke Gasentwicklung statt. Die Oeffnung einer zweiten Glasplatte war mit echtem Blattgold bedeckt, welches mit Canadabalsam an der Platte befestigt war. Wurde diese Platte statt derjenigen mit freier Oeffnung eingesetzt, so blieb der Galvanometeraus-  
schlag unverändert, keine Spur von Gasentwicklung wurde sichtbar. Das Ergebniss blieb das gleiche, wenn statt des Blattgold Blattsilber die Oeffnung der Glasplatte bedeckte. Mann könnte zunächst vermuthen, dass der Strom die dünne Metallschicht gar nicht durchsetze, sondern kleine Löcher im Blattmetall als Bahn benutze. Nun waren aber im durchfallenden Licht derartige Löcher in den benutzten Schichten nicht zu bemerken; sie konnten also, wenn vorhanden, nur mikroskopisch sein und die Summe ihrer Querschnitte musste gegen die Oberfläche des Metalls verschwinden. Aber selbst beträchtlich grosse Oeffnungen könnten das vollständige Ausbleiben der Polarisation an diesen dünnen Platten nicht erklären; zum Beweise bohrte ich in die oben erwähnte Platinplatte ein Loch von ca. 3 mm Durchmesser, so dass der Strom zum Theil durch dieses Loch fliessen konnte. Auch bei Einführung dieser durchbohrten Platte zeigte sich noch eine sehr erhebliche Stromabnahme und gleichzeitig ein starke Gasentwicklung auf beiden Seiten. Ich habe die Beobachtungen durch einen Practicanten des hiesigen Instituts, Hrn. JOHN DANIEL, in der Weise fortsetzen lassen, dass nach Einführung der verschiedenen Metallwände durch Ausschalten von Zusatzwiderständen im äusseren Stromkreis der Galvanometeraus-  
schlag, falls eine Aenderung eingetreten war, auf die ursprüngliche Grösse gebracht wurde. Unter diesen Umständen (bei gleicher Stromdichte, bleibt die Polarisation an den Endelectroden un-  
geändert und der ausgeschaltete Widerstand ist der Gesamtpolarisation an der Metallwand proportional.)<sup>1)</sup>

Zur Untersuchung kam ausser den oben erwähnten Platten

1) Selbstverständlich mit Ausnahme der durchbohrten Platinplatte, bei deren Benutzung in der Zelle eine Stromverzweigung eintrat.

noch eine solche, deren Oeffnung mit vier übereinander gelegten Goldblättchen bedeckt war. Die vier Goldblättchen gaben anscheinend eine ganz homogene Platte. Es mussten ausgeschaltet werden bei Benutzung der

durchbohrten Platinplatte	5 S. E.
Platinplatte	19 S. E.
Blattsilber einfach	0 S. E.
Blattgold einfach	0 S. E.
Blattgold vierfach	0,25 S. E.

Es wird von Interesse sein, die Abhängigkeit der Stärke der Polarisation von der Dicke und der Natur der Metallwand zu untersuchen. Hr. DANIEL beabsichtigt diese Untersuchungen im hiesigen Laboratorium auszuführen.

Hr. H. Rubens berichtet darauf über seine Versuche betreffend

die Dispersion ultrarother Strahlen von sehr grosser Wellenlänge im Fluorit, Steinsalz und Sylvin.

---

### Sitzung vom 25. März 1892.

Vorsitzender: Hr. A. KUNDT.

Hr. Mewes (als Gast anwesend) sprach über  
Emission und Absorption.

Hr. Th. Gross macht eine vorläufige Mittheilung  
über die chemische Zerlegbarkeit des Schwefels  
durch Electrolyse.

Ich erhitzte in einem Silbertiegel eine Mischung aus 1 Theil Bariumsulfat und 6 Theilen Kaliumnitrat zur Rothgluth und leitete dann durch sie den Strom von 30 zu 6 verbundenen Leclanché-Elementen oder von 6 Bunsen, indem der Tiegel die Anode, ein 0,3 oder 0,9 mm starker Platindraht die Kathode bildete. Dieser erglühte, während seine übrigen Theile dunkel blieben, da, wo er in die schmelzende Masse tauchte, weit lebhafter als die letztere und schmolz allmählich

ab, sodass, um die Leitung zu unterhalten, stets neue Theile von ihm eingetaucht werden mussten. Während beständig Rothgluth unterhalten blieb, wurde die Schmelze allmählich fest, konnte aber durch wiederholten Zusatz von Kaliumnitrat verflüssigt werden, wozu im Ganzen noch 16 Theile verbraucht wurden.

Nachdem in einigen Stunden 3 Gewichtstheile der Kathode abgeschmolzen waren, wurde der Strom geöffnet und die nach dem Erkalten schwarze Schmelze in einen Ueberschuss verdünnter Salzsäure eingetragen, worin sie sich zum Theil löste. Das Gelöste wurde abfiltrirt, und das Ungelöste mit Königswasser ausgekocht, wobei ein braunes Pulver ungelöst blieb, das zuerst mit Wasser, dann zur Entfernung von Chlorsilber mit Ammon und nochmals mit Wasser ausgewaschen wurde. Die ammoniakalische Flüssigkeit war frei von Schwefelsäure. Die sauren und neutralen wie vorstehend angegeben erhaltenen Lösungen (I) wurden ohne Verlust mit Bariumchlorid in grossem Ueberschusse versetzt, wodurch allmählich ein in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag ( $I_1$ ) entstand. Vollkommen ausgewaschen getrocknet und wie üblich geglüht hatte er eine bräunlichgelbe Färbung, die durch Auskochen mit Königswasser nicht verschwand. Sein Gewicht betrug bei Verwendung von 0,53 g Bariumsulfat 0,15 g.

Aus dem in Königswasser unlöslichen, Barium haltigen Theile (II) der Schmelze konnte durch Reduction mit Zink und Salzsäure, wobei sich kein Schwefelwasserstoff entwickelte, Platin abgeschieden werden. Durch Schmelzen mit Alkalien und Behandeln der Schmelze mit Salzsäure war er, soweit er nicht aus Platin bestand, in Lösung zu bringen. In ihr bewirkte ein Ueberschuss von Bariumchlorid einen wie ( $I_1$ ) beschaffenen Niederschlag ( $II_1$ ), der, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, bei dem angeführten Versuche 0,07 g wog.

Ausserdem konnte aus der Auflösung der aufgeschlossenen Masse (II) durch Schwefelwasserstoff ein brauner Niederschlag ( $II_2$ ) gefällt werden, der sich in heissem Schwefelammon nicht merklich löste und von den Körpern, die zu derselben Gruppe gehören, zu trennen war. An der Luft stark geglüht stellte er ein grauschwarzes, nicht glänzendes, ungeschmolzenes Pulver ( $II_2^*$ ) dar, das sich durch starkes Glühen im Wasserstoffstrome nicht änderte. Mit Salpetersäure, Königswasser und Fluss-

säure gekocht löste es sich nicht merklich. Bei Verwendung von grösseren Mengen Bariumsulfat erhielt ich von dieser Substanz etwa 30 Proc. des in dem Sulfate enthaltenen Schwefels.

Nimmt man nun, um das Maximum des Schwefels zu bestimmen, der nach der Electrolyse noch vorhanden war, an, dass ( $I_1$ ) und ( $II_1$ ) aus reinem Bariumsulfat bestanden, so waren bei dem angeführten Versuche von den ursprünglich verwendeten 0,53 g Bariumsulfat nach der Electrolyse noch 0,22 g übrig; es waren also mehr als 50 Proc. des darin enthaltenen Schwefels verschwunden. Dafür war der eigenthümliche Körper ( $II_2^*$ ) erhalten.

Zur Erklärung der vorstehend angegebenen Thatfachen nehme ich an, dass der Schwefel eine Wasserstoffverbindung ist, und dass durch die Electrolyse Wasserstoff aus ihm ausgeschieden und dafür Platin in ihn eingeführt wird, indem aus dem Reste des Schwefelmolecüls, Platin und auch Barium eigenthümliche Verbindungen entstehen.

Bereits angestellte weitere Beobachtungen, deren Mittheilung ich mir vorbehalte, bestätigen nach meiner Meinung diese Auffassung.

---

Hr. E. Budde sprach dann

Ueber Herstellung todter Räume durch blosse Verdunstung, und über die angebliche Capillaritätsspannung von Emulsionsoberflächen.

Bei der Reaction von Soda auf Chloralhydrat zeigt sich, während in der Flüssigkeit im allgemeinen Chloroformnebel gebildet wird, da, wo sie an Luft grenzt, unter der Oberfläche derselben eine klare Schicht, die von O. LIEBREICH<sup>1)</sup> als „toter Raum“ bezeichnet wurde. Ich habe nachgewiesen<sup>2)</sup>, dass diese Schicht durch die einfache Annahme zu erklären ist: In der Nähe der freien Oberfläche verdunstet das durch die Reaction gebildete Chloroform, daher bleibt die Flüssigkeit klar bis zu derjenigen Grenze, wo die Fortschaffung des Chloroforms durch Diffusion und Verdunstung der Neubildung

1) O. LIEBREICH, Berl. Sitzungsber. 1889. p. 169—197; Zeitschr. für physikalische Chemie. 5. p. 529—558. 1890.

2) E. BUDDE, Zeitschr. für physik. Chemie. 7. p. 586—600. 1891.



das Gleichgewicht hält. Zur Stütze dieser Auffassung war es wünschenswerth, deutliche tote Räume durch Verdunstung ohne Zuhülfenahme eines chemischen Processes herzustellen, und das ist mittelst folgender Ueberlegungen gelungen: Soll eine Emulsion über sich einen deutlichen toten Raum zeigen, so muss sie eine scharfe obere Grenze haben. Eine solche ist nur durch Verdunstung zu erzielen, dabei muss aber jede Operation vermieden werden, durch welche Tröpfchen der emulsionirten Flüssigkeit an die Oberfläche des Wassers gelangen, denn sie setzen sich dort fest und verhindern, dass unmittelbar unter der Oberfläche eine regelmässige Verdunstung stattfindet. Man darf also die Emulsion nicht durch Schütteln herstellen, sondern muss sie im Innern des Wassers entstehen lassen. Hierzu gelangt man, wenn man die Eigenschaft des Chloroforms, des Schwefelkohlenstoffs und verwandter Körper benutzt, in kaltem Wasser stärker löslich zu sein als in warmem. Ich schüttle beispielsweise Chloroform bei  $0^{\circ}\text{C.}$  mit Wasser, bis es sich in sehr feinen Tröpfchen durch dasselbe vertheilt hat. Dann filtrire ich diese „grobe Emulsion“ durch gewöhnliches Filtrirpapier; sie geht klar durch, und wenn man während der Operation in das Gefäss, welches die Lösung aufnimmt, einen mit Chloroformdampf gesättigten Luftstrom leitet, so erhält man eine bei  $0^{\circ}$  nahe gesättigte klare Lösung von Chloroform in Wasser. Diese lässt sich viele Stunden lang aufbewahren, wenn man in den Hals der Flasche einen mit Chloroform mässig getränkten Wattepfropf schiebt und über diesen einen gut schliessenden Stöpsel setzt.

Stellt man ein Probirglas mit dieser Lösung in Wasser von etwa  $18^{\circ}$  bis  $25^{\circ}$ , so scheidet sich flüssiges Chloroform als sehr feine Emulsion aus und man sieht unmittelbar unter der Wasseroberfläche einen toten Raum, der an Schärfe und Schönheit dem der Chloral-Soda-Reaction ganz gleich kommt. Saugt man mit einem Capillarröhrchen aus diesem toten Raume einen Theil der Flüssigkeit ab und lässt das Abgesogene bei  $18^{\circ}$  stehen, so bildet es keinen neuen toten Raum, zum Beweise, dass das überschüssige Chloroform aus ihm wirklich entfernt ist. Rührt man den primären toten Raum leise und auf geringe Tiefe um, so vergrössert er sich, weil das in seiner oberen Schicht enthaltene ungesättigte Wasser weiteres Chloroform auflöst.

Ebenso wie Chloroform verhält sich Schwefelkohlenstoff, nur darf man bei diesem nicht auf Temperaturen über etwa  $20^{\circ}$  gehen, weil er sonst verdunstet, ehe die Nebelbildung eintritt; die Lösung muss demgemäss mit einiger Sorgfalt gesättigt werden.

Der tote Raum der Chloral-Soda-Reaction zeigt nun eigenthümliche Gestalten (siehe Hrn. LIEBREICH's Zeichnungen l. c.), welche bei LIEBREICH durchweg die Eigenschaft aufweisen, dass die Unterfläche des toten Raumes, also die Oberfläche der Emulsion, mit der Wand des Gefässes einen nahe constanten Winkel macht. Ich habe früher diese Randwinkel für durchaus constant gehalten und daraus den Schluss gezogen, dass sich in ihnen eine besondere Capillarspannung der Emulsionsoberfläche kund gebe. Beim Studium der Erscheinungen, welche die nach obiger Methode hergestellten Emulsionen darbieten, zeigte sich nun, dass die Form der toten Räume ganz deutlich und in erster Linie von Temperaturverhältnissen abhing. Ihre Unterfläche ist nach oben convex, wenn die Flüssigkeit, in der sie entstehen, Wärme nach aussen abgibt, concav dagegen, wenn Wärme von aussen in sie hineinströmt. Hierdurch aufmerksam gemacht, untersuchte ich die Form der toten Räume bei der Chloral-Soda-Reaction unter verschiedenen Temperaturbedingungen und fand in der That, dass auch diese nicht constant sind, dass vielmehr auch ihre Gestalt durch Temperatureinflüsse bedingt wird. Giesst man die Reactionsflüssigkeiten, Chloral- und Sodalösung, einfach bei Zimmertemperatur zusammen, so ist das Gemisch, weil die Reaction exotherm vor sich geht, dauernd wärmer als seine Umgebung und zeigt die soeben besprochenen stumpfen Randwinkel. Bringt man aber das bei  $15^{\circ}$  zusammengeglichene Gemisch im Probirröhrchen in ein Wasserbad von wenig höherer Temperatur, etwa  $18^{\circ}$ , so ist es, wenn die ersten Chloroformtröpfchen erscheinen, noch kühler als seine Umgebung; dann zeigt es nicht stumpfe, sondern spitze Randwinkel. Nach einiger Zeit wird indessen die Oberfläche der Emulsion flach, und etwa eine halbe Minute später ist sie merklich nach oben gewölbt, der Randwinkel wird stumpf. Taucht man in diesem Augenblick ein Thermometer in die Emulsion, so findet man, dass es einige Zehntel höher als  $18^{\circ}$  steht; unter dem vereinten Einfluss der Wärmezuleitung

und der inneren Wärmebildung hat sich also die Temperatur der Emulsion über diejenige des Wasserbades gehoben, und von dem Augenblicke an, wo dies geschehen ist, erscheint auch der stumpfe Randwinkel wieder. Taucht man dagegen das bei  $15^{\circ}$  zusammengegossene Reaktionsgemisch in ein Bad, welches bedeutend wärmer, etwa auf  $25^{\circ}$ , gehalten wird, so erreicht die Emulsion in längerer Zeit nicht die Temperatur des umgebenden Bades und der Randwinkel bleibt spitz.

Hieraus und aus verwandten Ergebnissen an toten Räumen in Gefässen von verwickelterer Form schliesse ich, dass meine frühere Annahme, die Gestalt des toten Raumes sei wesentlich durch Capillarspannung der Emulsion bedingt, nicht richtig ist; das, was man an toten Räumen, die ohne besondere Vorichtsmaassregeln hergestellt sind, von eigenthümlichen Formen beobachtet, ist sicherlich weit weniger durch Capillarität als durch v. BEZOLD'sche Temperaturströmungen verursacht. Dass die Emulsionsoberflächen eine besondere Oberflächenspannung besitzen, bleibt theoretisch möglich; dieselbe wird sich aber nur unter sorgfältigstem Ausschluss aller Temperaturstörungen wahrnehmen lassen.

Man kann nun aus einer Chloroformlösung das Chloroform auch in der Kälte austreiben, indem man ihr Chlorcalciumlösung zusetzt. Auch dann zeigt sich ein toter Raum in der Nähe ihrer Oberfläche, der sich übrigens sehr langsam bildet, entsprechend dem Umstande, dass das Chloroform sich in der Chlorcalciumlösung sehr wenig löst, also auch sehr langsam durch dieselbe nach oben diffundirt. Hier sind gröbere Wärmewirkungen ausgeschlossen, indessen die Masse erweist sich, ganz den Beobachtungen von v. BEZOLD gemäss, so empfindlich gegen die kleinsten Temperaturunterschiede, dass meine Mittel bisher nicht ausgereicht haben, um festzustellen, welche Formen sie annimmt, wenn alle Temperaturwirkung eliminirt ist. Die Frage, ob sich eine Oberflächenspannung der Emulsionen experimentell wahrnehmen lässt, muss ich also einstweilen unentschieden lassen.